



La innovación de equipos de depósito de películas delgadas en la **frontera** **de conocimiento**

Coordinadores:

Rafael García Gutiérrez | Paula C. Isiordia Lachica

Ricardo Rodríguez Carvajal | Pedro Luis López de Alba



La innovación de equipos de depósito de películas delgadas en la **frontera** **de conocimiento**

Coordinadores:

Rafael García Gutiérrez | Paula C. Işıordia Lachica

Ricardo Rodríguez Carvajal | Pedro Luis López de Alba

Editor en jefe

Prof. Dra. Antonella Carvalho de Oliveira

Editor ejecutivo

Natalia Oliveira Scheffer

Asistente editorial

Flávia Roberta Barão

Bibliotecario

Janaina Ramos

Diseño gráfico

Nataly Evilin Gayde

Thamires Camili Gayde

Vilmar Linhares de Lara Junior

Imágenes de portada

iStock

Edición de arte

Yago Raphael Massuqueto Rocha

2025 por Atena Editora

Copyright © 2025 Atena Editora

Copyright del texto © 2025, el autor

Copyright © 2025, Atena Editora

Los derechos de esta edición han sido cedidos a Atena Editora por el autor.

Publicación en acceso abierto de Atena Editora



El contenido íntegro de este libro está sujeto a la licencia Creative Commons Reconocimiento 4.0 Internacional (CC BY 4.0).

Atena Editora mantiene un firme compromiso con la integridad editorial en todas las etapas del proceso de publicación, garantizando el estricto cumplimiento de las normas éticas y académicas. Adopta políticas para prevenir y combatir prácticas como el plagio, la manipulación o falsificación de datos y resultados, así como cualquier interferencia indebida de intereses financieros o institucionales. Cualquier sospecha de mala conducta científica se trata con la máxima seriedad y se investigará de acuerdo con las normas más estrictas de rigor académico, transparencia y ética.

El contenido de la obra y sus datos, en términos de forma, corrección y fiabilidad, son de exclusiva responsabilidad del autor y no representan necesariamente la posición oficial de Atena Editora. Se permite descargar, compartir, adaptar y reutilizar esta obra para cualquier propósito, siempre que se atribuya la autoría y se haga referencia al editor, de acuerdo con los términos de la Licencia Creative Commons Reconocimiento 4.0 Internacional (CC BY 4.0).

Los artículos nacionales fueron sometidos a una revisión ciega por pares por parte de miembros del Consejo Editorial de la editorial, mientras que los internacionales fueron evaluados por árbitros externos. Todos fueron aprobados para su publicación con arreglo a criterios de neutralidad e imparcialidad académicas.

La innovación de equipos de depósito de películas delgadas en la frontera de conocimiento

Organizadores: o Autores: Rafael García Gutiérrez
Paula C. Isiordia Lachica
Ricardo Rodríguez Carvajal
Pedro Luis López de Alba
Revisión: Los autores
Diagramación: Nataly Evilin Gayde
Portada: Yago Raphael Massuqueto Rocha
Indexación: Amanda Kelly da Costa Veiga

Datos de catalogación en publicación internacional (CIP)

I58 La innovación de equipos de depósito de películas delgadas en la frontera de conocimiento / Coordinadores de libro Rafael García Gutiérrez, Paula C. Isiordia Lachica, Ricardo Rodríguez Carvajal, et al. – Ponta Grossa - PR: Atena, 2025.

Otro coordinador
Pedro Luis López de Alba

Formato: PDF
Requisitos del sistema: Adobe Acrobat Reader
Modo de acceso: World Wide Web
Incluye bibliografía
ISBN 978-65-258-3283-8
DOI: <https://doi.org/10.22533/at.ed.838250406>

1. Innovación en ingeniería. I. Gutiérrez, Rafael García (Coordinador). II. Lachica, Paula C. Isiordia (Coordinador). III. Carvajal, Ricardo Rodríguez (Coordinador). IV. Título.

CDD 620.0042

Preparado por Bibliotecario Janaina Ramos – CRB-8/9166

DECLARACIÓN DEL AUTOR

A efectos de la presente declaración, el término "autor" se utiliza de forma neutra, sin distinción de género ni de número, a menos que se indique lo contrario. Asimismo, el término "obra" se refiere a cualquier versión o formato de creación literaria, incluidos, entre otros, artículos, libros electrónicos, contenidos en línea, de acceso abierto, impresos y comercializados, independientemente del número de títulos o volúmenes. El autor de esta obra declara, a todos los efectos, que 1. no tiene ningún interés comercial que constituya un conflicto de intereses en relación con la publicación; 2. ha participado activamente en la elaboración del trabajo; 3. el contenido está libre de datos y/o resultados fraudulentos, se ha informado debidamente de todas las fuentes de financiación y se han citado y referenciado correctamente los datos e interpretaciones procedentes de otras investigaciones; 4. no tiene ningún interés comercial que constituya un conflicto de intereses en relación con la publicación. Autoriza plenamente la edición y publicación, incluyendo los registros legales, la producción visual y gráfica, así como el lanzamiento y la difusión, de acuerdo con los criterios de Atena Editora; 5. declara ser consciente de que la publicación será de acceso abierto, y podrá ser compartida, almacenada y puesta a disposición en repositorios digitales, de acuerdo con los términos de la Licencia Internacional Creative Commons Reconocimiento 4.0 (CC BY 4.0). 6. se responsabiliza plenamente del contenido del trabajo, incluida la originalidad, la veracidad de la información, las opiniones expresadas y cualquier implicación legal derivada de la publicación.

DECLARACIÓN DEL EDITOR

Atena Editora declara, a todos los efectos legales, que: 1. esta publicación está bajo licencia Creative Commons Attribution 4.0 International Licence (CC BY 4.0), que permite copiar, distribuir, exhibir, ejecutar, adaptar y crear obras derivadas para cualquier propósito, incluso comercial, siempre que se dé el debido crédito al autor o autores y a la editorial. Esta licencia sustituye la lógica de cesión exclusiva de los derechos de autor prevista en la Ley 9610/98, aplicando los principios del acceso abierto; 2. Los autores conservan íntegramente los derechos de autor y se les anima a difundir la obra en repositorios institucionales y plataformas digitales, siempre con la debida atribución de autoría y referencia a la editorial, de acuerdo con los términos de CC BY 4.0; 3. La editorial se reserva el derecho de poner a disposición la publicación en su sitio web, app y otras plataformas, así como de vender ejemplares impresos o digitales, cuando proceda. En el caso de comercialización directa (a través de librerías, distribuidores o plataformas colaboradoras), la cesión de los derechos de autor se realizará de acuerdo con las condiciones establecidas en un contrato específico entre las partes; 4. De acuerdo con la Ley General de Protección de Datos (LGPD), la editorial no cede, comercializa ni autoriza el uso de los datos personales de los autores para fines que no estén directamente relacionados con la difusión de esta obra y su proceso editorial.

Consejo Editorial

Ciencias Exactas y de la Tierra e Ingeniería

Prof^a Dr^a Alana Maria Cerqueira de Oliveira – Instituto Federal do Acre

Prof. Dr. Carlos Eduardo Sanches de Andrade – Universidade Federal de Goiás

Prof^a Dr^a Cristina Aledi Felsemburgh – Universidade Federal do Oeste do Pará

Prof. Dr. Diogo Peixoto Cordova – Universidade Federal do Pampa, Campus Caçapava do Sul

Prof. Dr. Douglas Gonçalves da Silva – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia

Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof^a Dr^a Érica de Melo Azevedo – Instituto Federal do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Fabrício Menezes Ramos – Instituto Federal do Pará

Prof. Dr. Fabrício Moraes de Almeida – Universidade Federal de Rondônia

Prof^a Dr^a Glécilla Colombelli de Souza Nunes – Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dr. Hauster Maximiler Campos de Paula – Universidade Federal de Viçosa

Prof^a Dr^a Iara Margolis Ribeiro – Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a Dr^a Jéssica Barbosa da Silva do Nascimento – Universidade Estadual de Santa Cruz

Prof^a Dr^a Jéssica Verger Nardeli – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho

Prof. Dr. Juliano Carlo Rufino de Freitas – Universidade Federal de Campina Grande

Prof. Dr. Leonardo França da Silva – Universidade Federal de Viçosa

Prof^a Dr^a Luciana do Nascimento Mendes – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte

Prof. Dr. Marcelo Marques – Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dr. Marco Aurélio Kistemann Junior – Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Marcos Vinicius Winckler Caldeira – Universidade Federal do Espírito Santo

Prof^a Dr^a Maria Iaponeide Fernandes Macêdo – Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Prof^a Dr^a Maria José de Holanda Leite – Universidade Federal de Alagoas

Prof^a Dr^a Mariana Natale Fiorelli Fabiche – Universidade Estadual de Maringá

Prof^a Dr^a Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte

Prof^a Dr^a Neiva Maria de Almeida – Universidade Federal da Paraíba

Prof^a Dr^a Priscila Natasha Kinas – Universidade do Estado de Santa Catarina

Prof^a Dr^a Priscila Tessmer Scaglioni – Universidade Federal de Pelotas

Prof. Dr. Rafael Pacheco dos Santos – Universidade do Estado de Santa Catarina

Prof. Dr. Ramiro Picoli Nippes – Universidade Estadual de Maringá

Prof^a Dr^a Regina Célia da Silva Barros Allil – Universidade Federal do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Sidney Gonçalo de Lima – Universidade Federal do Piauí

RESUMEN

Este libro inicia realizando un análisis del mercado y la aplicación de equipos tecnológicos basados en la deposición por capas atómicas (Atomic Layer Deposition, ALD). En este se explican los fundamentos del ALD, resaltando su capacidad para depositar películas extremadamente uniformes gracias a reacciones químicas autolimitadas. Se describe cómo, mediante ciclos de exposición secuencial a precursores gaseosos, es posible controlar de manera precisa el espesor y la composición de la película, lo que la hace ideal para la fabricación de semiconductores y dispositivos de alta densidad. Además, se analizan las implicaciones geopolíticas de la industria de semiconductores, resaltando cómo la rivalidad entre China y Estados Unidos ha impulsado a regiones como América y Europa a diversificar sus cadenas de suministro y a apostar por tecnologías propias que garanticen la soberanía tecnológica.

Continuando se presenta la técnica de depósito de películas delgadas por el método de vapores químicos de haluros metálicos (HCVD). Aquí se expone la aplicación de esta técnica para el desarrollo de celdas solares de alta eficiencia. Se explica cómo la utilización de multiuniones p-n basadas en compuestos como InGaN permite aprovechar un amplio espectro solar. Se discuten los mecanismos de nucleación y crecimiento de nitruros semiconductores en forma de nanocolumnas, lo que favorece la absorción de luz y reduce la recombinación de portadores de carga, incrementando la eficiencia de conversión. Este enfoque innovador plantea una alternativa más simple y económica frente a las estructuras convencionales que requieren múltiples aleaciones y capas.

Asimismo, el libro aborda la técnica de Depósito por Vapores Químicos con Filamentos Calientes (HFCVD). Este método se utiliza para sintetizar películas delgadas de materiales basados en carbono, como grafeno, diamante y nanotubos de carbono (CNT's). Se describe el funcionamiento de un reactor HFCVD, en el que filamentos de tungsteno o de otros metales refractarios se calientan a temperaturas superiores a 2000 °C. La elevada temperatura descompone los gases precursores, generando especies reactivas que se depositan sobre el sustrato. Se subraya la versatilidad de HFCVD, pues permite ajustar parámetros como la composición de gases, la presión y la temperatura para obtener diferentes morfologías y propiedades en los recubrimientos. Además, se mencionan las ventajas de esta técnica en la obtención de materiales con alta pureza y en la producción de películas que pueden tener aplicaciones en optoelectrónica, electrónica y biomedicina.

Sobre la tecnología Sol-Gel, que ofrece un método alternativo para la síntesis de vidrios y cerámicas a bajas temperaturas. Este proceso se caracteriza por la formación de redes poliméricas a partir de precursores líquidos, que al ser sometidos a tratamientos térmicos, se transforman en sólidos con propiedades

RESUMEN

específicas. La técnica Sol-Gel es destacada por su sencillez y versatilidad, permitiendo la incorporación de dopantes y la obtención de recubrimientos con propiedades ópticas y catalíticas ajustables, lo que amplía su campo de aplicación en áreas como sensores y dispositivos protectores.

A lo largo de la obra, se hace hincapié en la necesidad de un control riguroso de las condiciones de crecimiento y de la caracterización de las películas. Se detallan diversas técnicas analíticas, tales como espectroscopías (UV-visible, infrarroja, Raman), microscopías electrónicas (SEM, TEM) y difracción de rayos X, que permiten evaluar la morfología, composición y estructura cristalina de los materiales depositados. Estos métodos son fundamentales para optimizar los procesos de síntesis y asegurar que las propiedades del recubrimiento cumplan con los requisitos específicos de cada aplicación.

El libro también analiza los desafíos y oportunidades futuras en el campo de las películas delgadas. Entre los retos identificados se encuentra la escalabilidad de los procesos de deposición, la integración de técnicas avanzadas en líneas de producción industrial y la necesidad de formar recursos humanos altamente capacitados. La convergencia de esfuerzos en investigación y desarrollo, junto con la colaboración internacional y las alianzas público-privadas, se presenta como un camino estratégico para consolidar a estas tecnologías como pilares en la innovación industrial.

Finalmente, se concluye que el desarrollo de técnicas de depósito de películas delgadas, como ALD, HCVD, HFCVD y Sol-Gel, no solo ha permitido avances significativos en la fabricación de dispositivos electrónicos y energéticos, sino que también abre nuevas posibilidades en el diseño de materiales con propiedades a medida. La implementación de estos métodos contribuye a mejorar la eficiencia de dispositivos solares, la miniaturización de componentes y la integración de funciones en sistemas avanzados, marcando un hito en la evolución de la ciencia de materiales.

Este compendio de estudios y experiencias, coordinado por destacados investigadores, se erige como un valioso recurso para profesionales y académicos que buscan entender y aplicar tecnologías de vanguardia en el ámbito del depósito de películas delgadas, impulsando la innovación y la competitividad en sectores estratégicos de la industria moderna.

PROLOGO

La ciencia y la tecnología de películas delgadas han avanzado enormemente en las últimas décadas, marcando un hito en el desarrollo de materiales con aplicaciones que van desde la microelectrónica hasta la medicina. Este campo, esencialmente multidisciplinario, involucra principios de física, química, ingeniería de materiales y ciencia de los dispositivos, y ha sido fundamental en la evolución de tecnologías clave que sustentan nuestra sociedad moderna. En este contexto, el presente libro, titulado “**La innovación de equipos de depósito de películas delgadas en la frontera de conocimiento**”, ofrece una visión integral y actualizada sobre las diversas técnicas de depósito de películas delgadas, así como sus aplicaciones prácticas e implicaciones futuras. El objetivo principal de este libro es proporcionar una referencia exhaustiva sobre las técnicas más relevantes utilizadas en la síntesis y caracterización de películas delgadas. Estas técnicas, que incluyen el Depósito por Láser Pulsado (PLD), el Depósito por Capas Atómicas (ALD), el Depósito por Vapor Químico Asistido por Plasma de Microondas (MPCVD), el Depósito por Vapores Químicos Asistidos con Filamentos Calientes (HFCVD), y la Tecnología Sol-Gel, se han desarrollado y perfeccionado para permitir un control preciso sobre la estructura y composición de los materiales a nivel nanométrico. La capacidad de manipular las propiedades de los materiales en esta escala ha abierto un mundo de posibilidades para la innovación tecnológica y científica.

Cada capítulo de este libro se dedica a una técnica específica, abordando no solo los fundamentos teóricos, sino también los aspectos prácticos y los desafíos técnicos asociados. Los autores, expertos en sus respectivos campos, han compartido sus experiencias y conocimientos adquiridos a lo largo de años de investigación y desarrollo. Esta recopilación no solo proporciona un recurso valioso para los investigadores y profesionales del área, sino que también sirve como una introducción comprensible para aquellos que son nuevos en el campo de las películas delgadas. La técnica de Depósito por Capas Atómicas (ALD), por ejemplo, es conocida por su capacidad para crear películas extremadamente uniformes y controladas a nivel atómico, lo que la hace ideal para aplicaciones en microelectrónica y dispositivos ópticos. El Depósito por Láser Pulsado (PLD) permite la creación de películas con composiciones complejas y estructuras cristalinas específicas, lo que es crucial para la fabricación de materiales funcionales avanzados, como superconductores y materiales magnetoópticos.

Por otro lado, el Depósito por Vapor Químico Asistido por Plasma de Microondas (MPCVD) y el Depósito por Vapores Químicos Asistidos con Filamentos Calientes (HFCVD) son técnicas versátiles que se utilizan principalmente para la síntesis de materiales de carbono como el grafeno y el diamante, cada uno con propiedades únicas que los hacen esenciales

PROLOGO

para aplicaciones en electrónica, recubrimientos resistentes y biomedicina. Finalmente, la Tecnología Sol-Gel es un método que permite la producción de vidrios y cerámicas a bajas temperaturas, con aplicaciones que van desde recubrimientos protectores hasta sensores ópticos.

Más allá de las técnicas y sus aplicaciones, este libro también explora los desafíos y las oportunidades emergentes en el campo de las películas delgadas. A medida que las demandas de los dispositivos electrónicos y ópticos modernos continúan creciendo, la necesidad de películas delgadas con propiedades mejoradas y multifuncionales es más crítica que nunca. Este libro no solo destaca los avances actuales en técnicas de síntesis y caracterización, sino que también señala las direcciones futuras en las que la investigación y el desarrollo podrían progresar.

Agradecemos a todos los colaboradores y revisores que hicieron posible este libro. Su experiencia, dedicación y entusiasmo por la ciencia de materiales han sido fundamentales para la creación de esta obra. También expresamos nuestro profundo agradecimiento a los investigadores cuyas innovaciones y descubrimientos continúan empujando los límites de lo posible en el ámbito de las películas delgadas. Esperamos que este libro inspire tanto a investigadores establecidos como a jóvenes científicos a explorar y expandir el fascinante mundo de las películas delgadas. A medida que continuamos empujando los límites de la tecnología de materiales, estamos seguros de que las técnicas descritas aquí desempeñarán un papel vital en los futuros avances científicos y tecnológicos.

Dra. Paula C. Isiordia Lachica

Universidad de Guanajuato

CAPÍTULO 1.....	1
ANÁLISIS DEL MERCADO DE APLICACIÓN DE EQUIPOS TECNOLÓGICOS BASADOS EN LA DEPOSICIÓN POR CAPAS ATÓMICAS (ATOMIC LAYER DEPOSITION, ALD)	
Rocio Guadalupe Morales Romero	
Luis Manuel Orozco Castellanos	
Norberto Flores Guzman	
Antonio Murillo Salas	
 https://doi.org/10.22533/at.ed.83825040601	
CAPÍTULO 2	12
TÉCNICA DE DEPÓSITO DE PELÍCULAS DELGADAS POR EL MÉTODO DE VAPORES QUÍMICOS DE HALUROS METÁLICOS (HCVD)	
Rafael García Gutiérrez	
Agustín Ramón Uribe Ramírez	
 https://doi.org/10.22533/at.ed.83825040602	
CAPÍTULO 3	21
TÉCNICA DE DEPÓSITO POR VAPORES QUÍMICOS CON FILAMENTOS CALIENTES (HFCVD)	
Jorge Arturo Montes Gutiérrez	
Jesús Javier Alcantar Peña	
 https://doi.org/10.22533/at.ed.83825040603	
CAPÍTULO 4	49
TÉCNICA DE DEPÓSITO POR VAPOR QUÍMICO ASISTIDO POR PLASMA DE MICROONDAS (MPCVD)	
Pablo Alfonso Tirado Cantú	
 https://doi.org/10.22533/at.ed.83825040604	
CAPÍTULO 5	69
TÉCNICA DE DEPÓSITO POR CAPAS ATÓMICAS (ALD)	
Frank Romo García	
 https://doi.org/10.22533/at.ed.83825040605	
CAPÍTULO 6	112
DEPOSITO POR BAÑO QUÍMICO	
Dainet Berman Mendoza	
 https://doi.org/10.22533/at.ed.83825040606	
CAPÍTULO 7	122
TECNOLOGÍA SOL GEL	
Hiram Jesús Higuera Valenzuela	
 https://doi.org/10.22533/at.ed.83825040607	

SUMÁRIO

CAPÍTULO 8 **140**

DEPOSITO POR LÁSER PULSADO (PLD)

Michelle Judith Salgado Meza



<https://doi.org/10.22533/at.ed.83825040608>

CAPÍTULO 1

ANÁLISIS DEL MERCADO DE APLICACIÓN DE EQUIPOS TECNOLÓGICOS BASADOS EN LA DEPOSICIÓN POR CAPAS ATÓMICAS (ATOMIC LAYER DEPOSITION, ALD)

Fecha de aceptación: 02/05/2025

Rocio Guadalupe Morales Romero

Departamento de Ingeniería Química,
División de Ciencias Naturales y Exactas,
Universidad de Guanajuato, Guanajuato,
Guanajuato, México

Luis Manuel Orozco Castellanos

Departamento de Farmacia, División de
Ciencias Naturales y Exactas, Universidad
de Guanajuato, Guanajuato, Guanajuato,
México

Norberto Flores Guzman

Departamento de Ingeniería Química,
División de Ciencias Naturales y Exactas,
Universidad de Guanajuato, Guanajuato,
Guanajuato, México

Antonio Murillo Salas

Departamento de matemáticas, División
de Ciencias Naturales y Exactas,
Universidad de Guanajuato, Guanajuato,
Guanajuato, México

y la competitividad a nivel mundial. En este contexto, la tecnología de Atomic Layer Deposition (ALD) ha emergido como una herramienta esencial para la fabricación de dispositivos con precisión a nivel nanométrico. La capacidad de depositar películas delgadas y uniformes resulta fundamental en la producción de semiconductores que demandan mayor miniaturización, eficiencia energética y fiabilidad en aplicaciones críticas.

Paralelamente, la rivalidad geopolítica entre China y Estados Unidos ha reconfigurado las cadenas de suministro y las estrategias de inversión en tecnología. La tensión entre estas dos potencias ha impulsado a regiones como América y Europa a reforzar su autonomía tecnológica, promoviendo el desarrollo local y la diversificación de fuentes de suministro [1]. Este ensayo examina en profundidad cómo la tecnología ALD se posiciona dentro de este escenario y cuáles son sus potenciales aplicaciones en sectores estratégicos, como la industria automotriz, las energías renovables y la movilidad eléctrica.

INTRODUCCIÓN

La globalización y la rápida evolución tecnológica han transformado la industria de semiconductores en un sector estratégico para el desarrollo económico

1. LA TECNOLOGÍA ALD EN LA FABRICACIÓN DE SEMICONDUCTORES

1.1 Fundamentos y características de la ALD

La deposición por capas atómicas es un proceso de crecimiento de películas delgadas que se basa en reacciones químicas autolimitadas. Mediante la exposición secuencial a precursores gaseosos, se consigue la formación de una capa de material de forma controlada a nivel atómico. Este proceso permite lograr una uniformidad y conformidad excepcional, incluso sobre superficies con geometrías complejas, lo que lo hace ideal para la fabricación de semiconductores en dispositivos de alta densidad y miniaturización [2].

Entre las principales características de la ALD se destacan:

- **Control preciso del espesor:** Cada ciclo deposita una cantidad determinada de material, lo que permite un control exacto del grosor de la película.
- **Uniformidad en estructuras complejas:** La capacidad para recubrir superficies tridimensionales de forma homogénea facilita la integración de nuevos diseños y la optimización de dispositivos electrónicos.
- **Flexibilidad en el uso de materiales:** La ALD permite trabajar con una amplia variedad de compuestos, como óxidos, nitruros y metales, ampliando las posibilidades de ingeniería de dispositivos.

Estas propiedades convierten a la ALD en una tecnología clave para el desarrollo de semiconductores avanzados, en los que se exigen niveles extremos de precisión y rendimiento.

1.2 Aplicaciones actuales y emergentes

El uso de la ALD en la industria de semiconductores se extiende a múltiples aplicaciones, entre las que se incluyen:

- **Transistores y circuitos integrados:** La miniaturización y la alta uniformidad permiten fabricar dispositivos con mayor densidad de transistores y menor consumo energético.
- **Memorias y dispositivos de almacenamiento:** La precisión en la deposición de materiales mejora la integridad de las interfaces y aumenta la confiabilidad en dispositivos de memoria de alta velocidad.
- **Sensores y dispositivos IoT:** En aplicaciones donde se requiere una alta sensibilidad y estabilidad, la ALD permite el desarrollo de sensores que operan en condiciones extremas [3].

El avance en la tecnología ALD no solo responde a necesidades técnicas de la fabricación, sino que también abre oportunidades para innovar en el diseño de dispositivos y en la integración de funciones adicionales en un mismo chip.

2. CONTEXTO GEOPOLÍTICO Y SUS IMPLICANCIAS EN LA INDUSTRIA DE SEMICONDUCTORES

2.1 Rivalidad entre China y Estados Unidos

La competencia tecnológica y económica entre China y Estados Unidos ha alcanzado niveles sin precedentes en los últimos años. Ambas potencias buscan liderar la innovación en sectores estratégicos, entre los cuales se encuentra la industria de semiconductores. Estados Unidos ha impuesto restricciones a empresas chinas para limitar el acceso a tecnologías avanzadas, mientras que China ha intensificado sus inversiones en investigación y desarrollo (I+D) para reducir su dependencia de tecnologías extranjeras [4].

Esta dinámica geopolítica ha generado importantes repercusiones en las cadenas de suministro globales. La concentración de etapas críticas de fabricación en determinadas regiones ha motivado a los gobiernos y a las empresas en América y Europa a repensar sus estrategias para garantizar el suministro de componentes esenciales. En este contexto, la ALD se presenta como una tecnología que puede ser implementada de forma local y que contribuye a fortalecer la autonomía tecnológica de estas regiones [5].

2.2 Reordenamiento de las cadenas de suministro

La tensión entre las grandes potencias ha llevado a una reestructuración de las cadenas de suministro en la industria de semiconductores. Tradicionalmente, la producción de componentes se ha concentrado en Asia, especialmente en Taiwán y China. Sin embargo, la incertidumbre y las restricciones impuestas han incentivado a América y Europa a diversificar sus proveedores y a desarrollar capacidades locales en la fabricación de semiconductores [6].

Esta estrategia de diversificación incluye la adopción de tecnologías de punta como la ALD, que permiten mantener altos estándares de calidad y precisión en la producción de dispositivos. La inversión en equipos de ALD no solo se traduce en una mejora técnica, sino que también representa un paso hacia la soberanía tecnológica y la resiliencia ante crisis geopolíticas.

2.3 Estrategias de soberanía tecnológica

Frente a un escenario de rivalidad global, la soberanía tecnológica se ha convertido en una prioridad para gobiernos y empresas en América y Europa. Las estrategias implementadas incluyen:

- **Inversión en I+D:** Se destinan recursos significativos para investigar y desarrollar tecnologías propias, con la meta de reducir la dependencia de proveedores extranjeros [7].

- **Alianzas público-privadas:** La colaboración entre gobiernos, universidades y empresas permite fortalecer las capacidades locales y acelerar la transferencia de tecnología.
- **Incentivos a la fabricación local:** Programas de subsidios y políticas de apoyo buscan fomentar la creación de plantas de producción de semiconductores que utilicen tecnologías avanzadas como la ALD.

Estas iniciativas tienen como objetivo crear un ecosistema tecnológico robusto que permita a América y Europa competir en un mercado global dominado por la innovación y la precisión en la fabricación de dispositivos electrónicos.

3. IMPACTO EN LA INDUSTRIA AUTOMOTRIZ

3.1 Transformación digital en el sector automotriz

La industria automotriz está experimentando una transformación profunda impulsada por la digitalización y la electrificación. Los vehículos modernos incorporan sistemas avanzados de asistencia al conductor (ADAS), conectividad y gestión energética, lo que aumenta la demanda de semiconductores de alto rendimiento. La tecnología ALD se posiciona como un elemento crucial en esta transformación, al permitir la fabricación de componentes electrónicos con una precisión y uniformidad que mejoran la eficiencia y la seguridad de los vehículos [8].

Los semiconductores fabricados mediante ALD se utilizan en el desarrollo de microcontroladores, sensores y sistemas de gestión de la energía que permiten optimizar el rendimiento y la autonomía de los vehículos eléctricos. La alta confiabilidad de estos dispositivos resulta fundamental para soportar las exigencias de un entorno automotriz en constante evolución.

3.2 Retos en la electrificación y la movilidad

La transición hacia vehículos eléctricos representa un desafío técnico y económico considerable para la industria automotriz. Entre los retos se destacan:

- **Gestión energética eficiente:** Los sistemas de control y conversión de energía deben operar con alta eficiencia para maximizar la autonomía de los vehículos.
- **Miniaturización de componentes:** La reducción del tamaño de los semiconductores es esencial para integrar múltiples funciones en espacios reducidos sin sacrificar el rendimiento.
- **Fiabilidad y durabilidad:** Los dispositivos electrónicos deben soportar condiciones de operación extremas, garantizando la seguridad y el funcionamiento continuo del vehículo [9].

La ALD, al permitir la deposición de películas extremadamente finas y homogéneas, ofrece una solución técnica para superar estos desafíos. La precisión en la fabricación se traduce en dispositivos que mejoran la conversión y gestión de la energía, incrementan la densidad de integración y extienden la vida útil de los componentes automotrices.

3.3 Implicancias geopolíticas en la industria automotriz

Las tensiones entre China y Estados Unidos han repercutido en la cadena de suministro automotriz, afectando tanto la disponibilidad de componentes electrónicos como la estrategia de inversión de las compañías del sector. Las restricciones en el acceso a tecnologías avanzadas han forzado a fabricantes y proveedores a buscar alternativas en regiones que promueven la producción local. América y Europa, en este sentido, se han posicionado como mercados estratégicos al incentivar el desarrollo de infraestructuras de producción de semiconductores mediante tecnologías como la ALD [10].

Esta reorientación no solo mejora la resiliencia de la cadena de suministro, sino que también impulsa la innovación en el diseño y la integración de sistemas electrónicos en los vehículos, lo que se traduce en una mayor competitividad a nivel global.

4. ENERGÍAS RENOVABLES Y EL PAPEL DE LOS SEMICONDUCTORES

4.1 Crecimiento de las energías renovables

La transición hacia fuentes de energía limpia es uno de los pilares de la estrategia global para mitigar el cambio climático. La creciente demanda de energías renovables ha impulsado el desarrollo de tecnologías avanzadas para la captación, conversión y almacenamiento de energía. En este contexto, los semiconductores juegan un papel fundamental, ya que son esenciales en dispositivos como paneles solares, aerogeneradores y sistemas de gestión de redes eléctricas [11].

La ALD se destaca en este sector por su capacidad para depositar películas delgadas que optimizan las interfaces entre materiales en células fotovoltaicas. Esta optimización se traduce en una mayor eficiencia en la conversión de la luz solar en electricidad, lo que resulta crucial para mejorar el rendimiento global de las plantas de energía solar.

4.2 Innovación en sistemas de almacenamiento

Además de la captación de energía, la integración de energías renovables en la red eléctrica requiere soluciones avanzadas para el almacenamiento de energía. Las baterías y sistemas de almacenamiento inteligente son áreas donde la precisión de la ALD puede generar importantes beneficios. Al depositar capas activas con alta exactitud, es posible aumentar la densidad energética y prolongar la vida útil de las baterías, factores críticos para la viabilidad económica y técnica de las energías renovables [12].

La mejora en el rendimiento de los dispositivos de almacenamiento contribuye a estabilizar la oferta energética, facilitando la integración de fuentes intermitentes como la solar y la eólica. Esta sinergia entre tecnologías de semiconductores y energías renovables es clave para el desarrollo de infraestructuras energéticas más sostenibles y resilientes.

4.3 Estrategias de inversión y soberanía energética

El entorno geopolítico influye directamente en las políticas de inversión en energías renovables. La necesidad de garantizar un suministro energético seguro y diversificado ha llevado a gobiernos de América y Europa a apostar por el desarrollo de tecnologías locales y la creación de infraestructuras de fabricación. La adopción de procesos avanzados como la ALD en la producción de semiconductores y dispositivos electrónicos se enmarca en esta estrategia, ya que contribuye a reducir la dependencia de proveedores externos y a fortalecer la soberanía energética [13].

Estas estrategias no solo responden a desafíos medioambientales, sino que también tienen implicaciones económicas y geopolíticas, al posicionar a las regiones que invierten en innovación y tecnología como líderes en la transición hacia un modelo energético más limpio y autónomo.

5. MOVILIDAD ELÉCTRICA Y LA TRANSFORMACIÓN DEL TRANSPORTE

5.1 La revolución de la movilidad eléctrica

La movilidad eléctrica es una de las respuestas más innovadoras a la necesidad de reducir las emisiones de gases contaminantes y mitigar el cambio climático. El desarrollo de vehículos eléctricos (VE) requiere de una integración estrecha de sistemas electrónicos avanzados que aseguren el rendimiento, la seguridad y la eficiencia energética. En este proceso, la tecnología ALD desempeña un papel crucial al facilitar la fabricación de semiconductores que controlen y optimicen los sistemas de gestión de la energía, los sensores y los dispositivos de comunicación en tiempo real [14].

Los semiconductores de alta precisión, fabricados mediante ALD, permiten la integración de múltiples funciones en un mismo chip, lo que resulta en una mayor eficiencia en el consumo de energía y en la gestión térmica. Esta capacidad de integración es esencial para mejorar la autonomía de los vehículos eléctricos y para garantizar una respuesta rápida en sistemas de asistencia y seguridad.

5.2 Desafíos técnicos y oportunidades de innovación en movilidad

La transición hacia la movilidad eléctrica no está exenta de desafíos técnicos. Entre los principales se encuentran:

- **Densidad energética y eficiencia de las baterías:** La optimización en la fabricación de semiconductores puede contribuir a mejorar los sistemas de control de carga y descarga, incrementando la eficiencia de las baterías.
- **Integración de sistemas y miniaturización:** La necesidad de reducir el tamaño de los dispositivos sin comprometer el rendimiento impulsa la innovación en técnicas de deposición de películas delgadas, donde la ALD destaca por su precisión.
- **Seguridad y fiabilidad en condiciones extremas:** Los semiconductores deben operar de forma confiable en un entorno sujeto a vibraciones, cambios de temperatura y otros factores adversos [15].

La ALD ofrece soluciones técnicas que responden a estos desafíos, permitiendo el desarrollo de dispositivos que no solo cumplen con altos estándares de eficiencia, sino que también se adaptan a las exigencias de un mercado en rápida evolución. La inversión en investigación y desarrollo en este campo abre oportunidades para la creación de nuevas generaciones de vehículos eléctricos más seguros, eficientes y conectados.

5.3 Impacto geopolítico en la movilidad eléctrica

El impacto de la rivalidad entre China y Estados Unidos se extiende también al sector de la movilidad eléctrica. Las restricciones en el acceso a tecnologías críticas han motivado a fabricantes y proveedores en América y Europa a desarrollar cadenas de suministro locales para garantizar la continuidad en la producción de vehículos eléctricos. La incorporación de tecnologías como la ALD en la fabricación de semiconductores es parte de este esfuerzo estratégico, que busca no solo mejorar la competitividad, sino también asegurar la autonomía tecnológica frente a posibles interrupciones en la cadena global [16].

La integración de políticas de soberanía tecnológica en el sector automotriz refuerza la capacidad de estas regiones para competir en un mercado global, consolidando su posición en la vanguardia de la innovación en movilidad eléctrica.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS Y DESAFÍOS EN EL MERCADO DE SEMICONDUCTORES

6.1 Escalabilidad y mejora en los procesos de ALD

Aunque la tecnología ALD ofrece grandes ventajas en términos de precisión y control, su implementación a gran escala presenta desafíos importantes. La transición de entornos de laboratorio a líneas de producción industriales requiere:

- **Reducción de costos:** El desarrollo de procesos más eficientes y automatizados es esencial para disminuir los costos asociados a la deposición por capas atómicas sin sacrificar la calidad del producto [17].

- **Integración con procesos de fabricación existentes:** La adaptación de la ALD a las infraestructuras industriales actuales implica invertir en tecnologías de automatización y control en tiempo real.
- **Formación y capacitación especializada:** La adopción de tecnologías avanzadas demanda contar con recursos humanos capacitados en nuevas técnicas y metodologías, lo que requiere un enfoque estratégico en educación e investigación.

Superar estos desafíos permitirá que la ALD se consolide como una tecnología central en la fabricación de semiconductores, ampliando su aplicabilidad en diversos sectores industriales.

6.2 Colaboración internacional y alianzas estratégicas

En un contexto de incertidumbre geopolítica, la colaboración internacional se presenta como una herramienta fundamental para impulsar la innovación tecnológica. La cooperación entre gobiernos, universidades y empresas puede acelerar la transferencia de conocimientos y el desarrollo de infraestructuras compartidas. Algunas iniciativas clave incluyen:

- **Programas de investigación conjunta:** Proyectos colaborativos que involucran a actores de diferentes regiones pueden fomentar el desarrollo de nuevas aplicaciones y mejoras en los procesos de ALD [18].
- **Alianzas público-privadas:** La sinergia entre el sector público y el privado facilita la creación de centros de excelencia en investigación y el establecimiento de estándares internacionales en la fabricación de semiconductores.
- **Redes de formación y capacitación:** La colaboración en el ámbito educativo y formativo es esencial para garantizar que el talento humano esté preparado para operar y desarrollar nuevas tecnologías en un entorno global altamente competitivo.

Estas estrategias colaborativas permiten a América y Europa fortalecer sus capacidades tecnológicas y asegurar la resiliencia de sus cadenas de suministro ante posibles tensiones geopolíticas.

6.3 Impacto en el desarrollo económico y la innovación

La inversión en tecnologías avanzadas, como la ALD, tiene un impacto directo en el desarrollo económico y la competitividad global. La capacidad para fabricar semiconductores de alta precisión no solo impulsa la innovación en sectores clave, sino que también contribuye a:

- **La creación de empleo especializado:** El desarrollo de nuevas infraestructuras y procesos de fabricación genera demanda de profesionales altamente capacitados en áreas de ingeniería, química y tecnología.
- **El fortalecimiento de la cadena de valor:** La integración de procesos avanzados en la producción de dispositivos electrónicos refuerza la competitividad de la industria y promueve la diversificación de productos y servicios.
- **La mejora en la seguridad y autonomía tecnológica:** Una mayor capacidad de producción local reduce la dependencia de proveedores externos y contribuye a la estabilidad de las cadenas de suministro en un entorno geopolítico volátil [19].

Estos factores posicionan a la tecnología ALD no solo como una herramienta técnica, sino como un elemento estratégico para el desarrollo sostenible y la innovación en la industria global de semiconductores.

7. CONCLUSIONES

El análisis realizado en la investigación muestra que la tecnología de Atomic Layer Deposition es un componente esencial en el avance y la competitividad de la industria de semiconductores. Su capacidad para depositar películas delgadas con precisión a nivel atómico permite el desarrollo de dispositivos electrónicos que cumplen con los crecientes requisitos de miniaturización, eficiencia energética y fiabilidad en aplicaciones críticas.

En un escenario marcado por la rivalidad geopolítica entre China y Estados Unidos, la ALD se posiciona como una tecnología clave para que regiones como América y Europa refuerzen su autonomía tecnológica. La necesidad de diversificar las cadenas de suministro y asegurar el acceso a componentes críticos ha impulsado inversiones en la fabricación local de semiconductores, siendo la ALD una herramienta estratégica para lograr estos objetivos.

El impacto de esta tecnología se extiende a sectores fundamentales como la industria automotriz, donde la transformación digital y la transición hacia la movilidad eléctrica demandan dispositivos de alta precisión y eficiencia. En este ámbito, la ALD permite desarrollar sistemas de gestión de energía, sensores y controladores que mejoran la autonomía y la seguridad de los vehículos eléctricos, al tiempo que facilitan la integración de nuevas funciones y la miniaturización de componentes.

De igual forma, en el sector de las energías renovables, la ALD optimiza la fabricación de dispositivos fotovoltaicos y sistemas de almacenamiento de energía, contribuyendo a incrementar la eficiencia en la conversión y gestión de la energía. Este avance es crucial para sostener el crecimiento de las energías limpias y asegurar la estabilidad de las infraestructuras energéticas en un contexto de creciente demanda global.

Asimismo, el desarrollo de la movilidad eléctrica se ve reforzado por la capacidad de la ALD para producir semiconductores que integren múltiples funciones en un solo

dispositivo. Esto posibilita el diseño de vehículos más eficientes, conectados y seguros, posicionando a la tecnología como un pilar en la transformación del sector del transporte.

El contexto geopolítico actual, en el que la rivalidad entre grandes potencias influye de manera decisiva en las estrategias industriales y tecnológicas, subraya la importancia de adoptar tecnologías avanzadas que permitan una mayor soberanía y resiliencia. La inversión en ALD y en el desarrollo de infraestructuras locales no solo responde a necesidades técnicas, sino que también es parte de una estrategia más amplia para fortalecer la competitividad de regiones clave en el escenario global.

Finalmente, el futuro de la industria de semiconductores dependerá en gran medida de la capacidad para escalar y perfeccionar procesos como la ALD, de la colaboración internacional y de la integración de innovaciones que permitan superar los desafíos impuestos por un entorno geopolítico complejo y en constante evolución. La convergencia de avances tecnológicos y estrategias de soberanía tecnológica definirá el rumbo de la transformación digital en sectores tan críticos como el automotriz, el de energías renovables y la movilidad eléctrica.

En conclusión, la tecnología ALD se erige como un elemento fundamental para el desarrollo de semiconductores de alta precisión y calidad. Su implementación en América y Europa, en respuesta a los desafíos derivados de la competencia global, no sólo fortalece la capacidad productiva y la resiliencia de las cadenas de suministro, sino que también sienta las bases para un futuro de innovación y competitividad en un mundo cada vez más interconectado y tecnológicamente exigente.

REFERENCIAS

- [1] González, M., & López, J. (2022). *Geopolítica y tecnología: el impacto de la rivalidad China-EE.UU. en la industria de semiconductores*. Revista de Economía Global, 15(2), 45–67.
- [2] Ramírez, A., & Pérez, F. (2021). *Atomic Layer Deposition: fundamentos y aplicaciones en microelectrónica*. Journal de Nanotecnología, 8(3), 112–130.
- [3] Sánchez, R., et al. (2020). *Aplicaciones emergentes de ALD en dispositivos IoT y sensores avanzados*. Tecnología y Ciencia, 12(4), 89–104.
- [4] Thompson, D. (2022). *US-China tech rivalry and semiconductor supply chains*. International Journal of Technology Policy, 18(1), 34–55.
- [5] Müller, K. (2021). *La soberanía tecnológica en Europa: desafíos y estrategias en la era digital*. European Tech Review, 10(2), 76–92.
- [6] Chen, L., & Wang, X. (2020). *Diversificación de la cadena de suministro en semiconductores ante tensiones geopolíticas*. Asia-Pacific Business Journal, 14(3), 54–69.
- [7] Delgado, S. (2022). *Inversiones en I+D y soberanía tecnológica: un análisis de políticas en América Latina y Europa*. Revista de Innovación, 9(1), 101–118.

- [8] Martínez, P., & Ruiz, D. (2021). *La transformación digital en la industria automotriz y el papel de los semiconductores avanzados*. *Automotive Technology Today*, 7(4), 130–147.
- [9] Fernández, G. (2020). *Retos en la electrificación automotriz: eficiencia, miniaturización y seguridad en dispositivos electrónicos*. *Journal de Ingeniería Automotriz*, 11(2), 65–82.
- [10] Johnson, E. (2022). *Geopolitical impacts on the automotive semiconductor supply chain*. *Global Business Insights*, 19(1), 47–63.
- [11] Li, Y., et al. (2021). *Semiconductors in renewable energy systems: advancements and future prospects*. *Renewable Energy Reviews*, 24(3), 102–121.
- [12] Romero, F., & Díaz, H. (2020). *Innovación en sistemas de almacenamiento para energías renovables mediante técnicas de ALD*. *Energy Technology Journal*, 16(2), 88–105.
- [13] Becker, M. (2021). *Estrategias de inversión en energías renovables y la importancia de la producción local de semiconductores*. *Journal of Energy Policy*, 13(4), 120–138.
- [14] Almeida, C., & Silva, R. (2022). *Movilidad eléctrica y semiconductores: desafíos técnicos y oportunidades en la era digital*. *International Journal of Automotive Engineering*, 10(3), 77–93.
- [15] Carter, S. (2020). *Challenges in electronic component reliability for electric vehicles*. *Automotive Electronics*, 8(2), 56–74.
- [16] Novak, P. (2021). *The geopolitical dimension of electric vehicle supply chains in the post-pandemic era*. *Global Technology Monitor*, 15(2), 39–58.
- [17] Hernández, J. (2021). *Escalabilidad y optimización en procesos ALD para la industria de semiconductores*. *Journal of Applied Materials*, 12(3), 95–112.
- [18] Patel, R., & Kumar, S. (2022). *International collaborations in semiconductor research: A pathway to innovation*. *Science and Technology Partnerships*, 11(1), 44–60.
- [19] Ortega, L. (2020). *Impacto económico y estratégico de la innovación en semiconductores en un contexto geopolítico*. *Global Economics Review*, 14(2), 102–118.

CAPÍTULO 2

TÉCNICA DE DEPÓSITO DE PELÍCULAS DELGADAS POR EL MÉTODO DE VAPORES QUÍMICOS DE HALUROS METÁLICOS (HCVD)

Fecha de aceptación: 02/05/2025

Rafael García Gutiérrez

Universidad de Sonora. Departamento de Investigación en Física. Blvd. Luis Encinas y Rosales, Hermosillo, Sonora, México

Agustín Ramón Uribe Ramírez

Universidad de Guanajuato, Departamento de Ingeniería Química, Noria Alta S/N, Guanajuato, Gto. México

RESUMEN

En este capítulo se presenta una aplicación en el desarrollo de celdas solares más eficientes es un objetivo crucial en la investigación de energías renovables. Las celdas solares actuales de alta eficiencia utilizan una combinación de materiales semiconductores como InGaP, GaAs, InGaAs y Ge. Sin embargo, estas estructuras son complejas y costosas de fabricar debido a las múltiples capas y aleaciones requeridas. Este proyecto propone el uso de multiuniones p-n de InGaN, que ofrecen un método más simple y económico para fabricar celdas solares de alta eficiencia.

InGaN es un material semiconductor del grupo III-V que posee una banda

prohibida ajustable, lo que lo hace ideal para aplicaciones en fotovoltaica. La capacidad de ajustar la banda prohibida mediante la variación de las concentraciones de indio y galio permite que diferentes capas de InGaN absorban distintas partes del espectro solar. Esto maximiza la eficiencia de conversión al aprovechar una mayor cantidad de fotones solares.

El objetivo principal es desarrollar ciencia y tecnología fundamentales para la producción de estas celdas solares de alta eficiencia. Esto implica un profundo entendimiento de los mecanismos de nucleación y crecimiento de nitruros semiconductores en forma de nanocolumnas, que son esenciales para evitar defectos típicos en los compuestos cuando se crecen como películas delgadas.

El impacto potencial de este trabajo es amplio, tanto en el ámbito técnico como educacional. Se espera que los resultados de la investigación se traduzcan en nuevos procesos y productos que puedan ser transferidos al sector industrial. Además, los estudiantes involucrados en

esta investigación obtendrán experiencia valiosa en técnicas avanzadas de depósito y caracterización, lo que contribuirá a su desarrollo profesional en el campo de la ciencia de materiales.

Una de las innovaciones clave de este proyecto es el uso de nanocolumnas de InGaN para optimizar la eficiencia de las celdas solares. Las nanocolumnas permiten una mejor absorción de la luz y una reducción en la recombinación de portadores de carga, lo que resulta en una mayor eficiencia de conversión.

Sin embargo, también existen desafíos significativos en la síntesis y caracterización de estos materiales. La precisión en el control de las condiciones de crecimiento y la minimización de defectos son cruciales para garantizar las propiedades ópticas y electrónicas deseadas del InGaN. Además, la integración de estas celdas solares en sistemas más grandes y su adaptación a diferentes condiciones ambientales son aspectos importantes que requieren atención.

INTRODUCCIÓN

El objetivo principal de este trabajo es desarrollar ciencia y tecnología fundamentales que serán la base para la producción de celdas solares de alta eficiencia basadas en multiuniones p–n de nitruro de Galio-Indio (InGaN) nanoestructurado. Cada unión p–n deberá tener una banda prohibida específica para absorber los diferentes colores (fotones) del espectro solar dependiendo de las concentraciones relativas de indio y galio en el compuesto. El mérito intelectual de esta propuesta de trabajo se basa en el entendimiento de la nucleación y de los mecanismos de crecimiento que conduzcan a la síntesis de nitruros semiconductores del grupo III con un grado electrónico de pureza y en forma de nanocolumnas, evitando con esto los defectos que usualmente aparecen en estos compuestos cuando son crecidos en forma de películas delgadas. Estudios estructurales, ópticos y electrónicos de las nano-columnas de InGaN se llevarán a cabo justo después de la síntesis en la unidad de caracterización del Centro de Nano-ciencias y Nanotecnología (CNYN) de la UNAM utilizando las técnicas comunes de análisis como son: Espectroscopía de Dispersión de Energía, Espectroscopía UV-visible, Espectroscopía Infrarroja y Raman, Microscopía electrónica (SEM y TEM), Difracción de rayos X, Fotoluminiscencia, Cátodoluminiscencia y, Electroluminiscencia. Termoluminiscencia, Efecto Hall y otras mediciones eléctricas como curvas I-V serán hechas en las instalaciones de la Universidad de Sonora (UNISON) aprovechando que en esta institución se encuentran los aparatos para realizar dichas mediciones.

Se utilizarán las capacidades de la UNISON para tomar los resultados generados por las investigaciones en ciencia básica y llevarlos a prototipos que puedan ser caracterizados, con lo que se desarrollarán nuevos procesos que permitan diseñar nuevas líneas de productos que puedan ser transferidos al sector industrial y finalmente al comercial.

Hipótesis

Eficiencias mayores al 15% global en celdas solares solo se pueden lograr utilizando multiuniones de materiales semiconductores que tengan apropiadas y diferentes brechas en las bandas de energía y utilizando concentradores solares. En la actualidad, las celdas solares de alta eficiencia se basan en multicapas que necesitan de distintas aleaciones como InGaP, GaAs, InGaAs y Ge lo que resulta una estructura muy complicada de sintetizar y por ende un método costoso para fabricar celdas solares de alta eficiencia.

En este proyecto de investigación se propone el uso de multicapas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ el cual tiene un potencial en su eficiencia teórica de 67 % global y se propone un método de síntesis bastante sencillo y económico para crecer varias capas con diferentes brechas energéticas para aprovechar la mayor parte del espectro solar. En la figura 1 se muestra el cambio de la banda prohibida de energía en función de la concentración de indio de la aleación $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Como se puede observar para alcanzar el rango de energías correspondientes al espectro de la luz visible basta con obtener el rango de concentración de indio entre $0.1 \leq x \leq 0.4$ suficiente para obtener una celda de alta eficiencia.

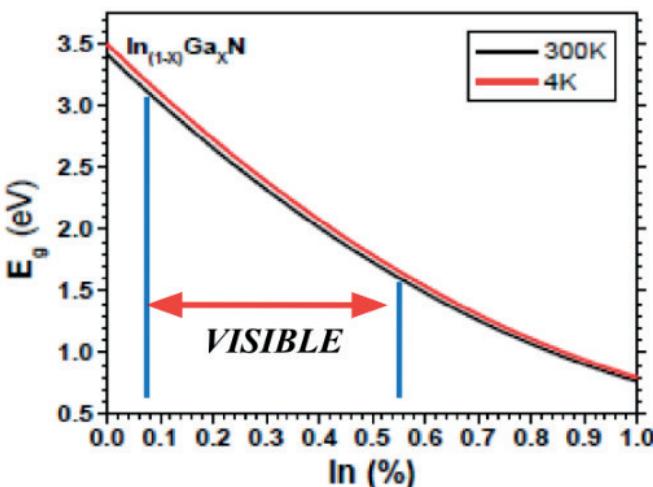


Figura 1. Gráfica del valor de la energía prohibida vs concentración de indio en $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.

Metodología

Las muestras de InGaN que se utilizarán en la fabricación de las celdas solares de alta eficiencia presentan una estructura tipo columnar, que son monocrstales nanométricos donde la densidad de dislocaciones es despreciable dentro de su red cristalina, lo que hace que la eficiencia optoelectrónica del material sea superior en comparación a otros materiales sintetizados por otras técnicas de depósito sobre películas delgadas. En la figura 2, se puede observar un ejemplo de una estructura tipo columnar de GaN:Mg la cual se sintetizó utilizando la técnica CVD en experimentos previos llevados a cabo en la UNISON.

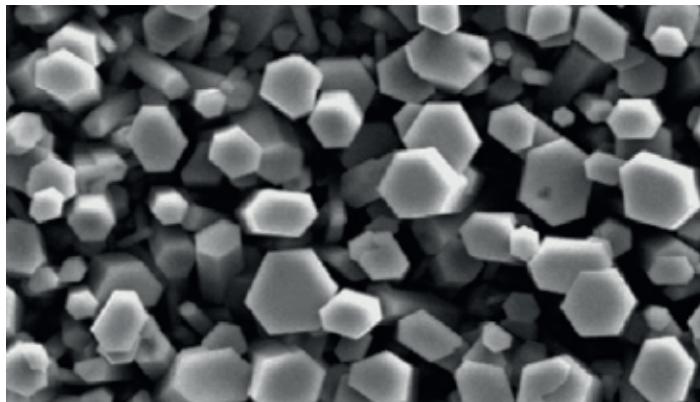


Figura 2. Ejemplo de una estructura tipo columnar durante la deposición de películas delgadas de GaN dopado con Mg.

El sistema CVD que se utilizará consiste en dos partes principales: la cámara de introducción (CI) y el reactor (RT). La CI es la parte del sistema CVD donde los substratos son colocados para ser llevados hacia la interfaz del reactor; este último consiste de dos secciones importantes: el tubo principal (de un diámetro de 2.5 pulgadas) y tres tubos internos (de $\frac{3}{4}$ de pulgada), todos de cuarzo. Los tres tubos internos contienen a los botes del reactivo (NH_4Cl) y metales (Ga e In) como se indica en la figura 3.

Los tubos internos y el externo están divididos en tres zonas: la zona uno contiene los botes con cloruro de amonía (NH_4Cl), la segunda a los botes con metales (Ga e In) y finalmente la tercera, únicamente al substrato (éste está fuera de los tubos internos). Cada zona del tubo del reactor está aislada térmicamente, por lo que las condiciones de temperatura son independientes de cada zona. En la figura 4 se muestra una fotografía del sistema con que se cuenta actualmente en las instalaciones del CNYN-UNAM.

Preparado el sistema, la siguiente serie de reacciones directas se obtienen en el reactor:

- Zona 1: $\text{NH}_4\text{Cl} \xrightarrow{\text{NH}_3} \text{NH}_3 + \text{HCl}$
- Zona 2: $\text{HCl} + \text{In}_{x-\text{Ga}_{1-x}} \rightarrow (\text{In}_{x-\text{Ga}_{1-x}})\text{Cl} + \frac{1}{2}\text{H}_2$
- Zona 3: $(\text{In}_{x-\text{Ga}_{1-x}})\text{Cl} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N} + \text{HCl}$
- Salida: $\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$

Con base a las reacciones anteriores, el proceso de depósito es descrito a continuación:

Una vez que el bote que contiene al substrato de silicio o silica (Si, SiO_2), las fuentes de metal (≈ 10 g) y el cloruro de amonia (2g/bote), éstos son colocados dentro de los tubos internos de cuarzo; después, un flujo de nitrógeno es liberado con un bombeo mecánico menor de un 1 Pa con el propósito de eliminar impurezas en el sistema.

La temperatura se incrementada en la zona dos hasta los 900 °C, el flujo del nitrógeno es retirado y uno de amoniaco empieza a fluir (350 sccm, 97 KPa), creando una atmósfera de este gas; la liberación de amoniaco (NH_3) provoca que el substrato experimente un proceso de nitruración, lo que causa el crecimiento de una capa *buffer* muy delgada (reacción entre el amoniaco y el silicio).

Posteriormente, la temperatura en la zona uno es regulada en ≈ 300 °C, lo que provoca que el cloruro de amonio (NH_4Cl) empiece a evaporarse; el vapor que se genera es conducido a través de los tubos internos mediante el flujo de nitrógeno y una vez que el vapor alcanza los 700 °C, éste se descompone en ácido hidroclórico y amoniaco.

El ácido hidroclórico reacciona con el galio y el indio formando cloruros volátiles que son llevados hacia el substrato por medio del gas (N_2); después los cloruros de galio reaccionan con el amoniaco (NH_3) sobre la superficie de la capa *buffer* formando la capa de nucleación GaN. Posteriormente, los cloruros de galio e indio más el amoniaco (NH_3) reaccionan sobre la superficie del substrato produciendo InGaN.

El crecimiento alcanza su terminación después de una hora aproximadamente cuando el NH_4Cl ha sido consumido. El bote con el substrato y el depósito (InGaN) es removido rápidamente utilizando el manipulador magnético; el flujo del amoniaco (NH_3) es entonces reemplazado por uno de Nitrógeno (N_2). Cuando el sistema se ha enfriado a temperatura ambiente, el bote con el depósito es llevado fuera del reactor.

Depósito por vapor químico (CVD)

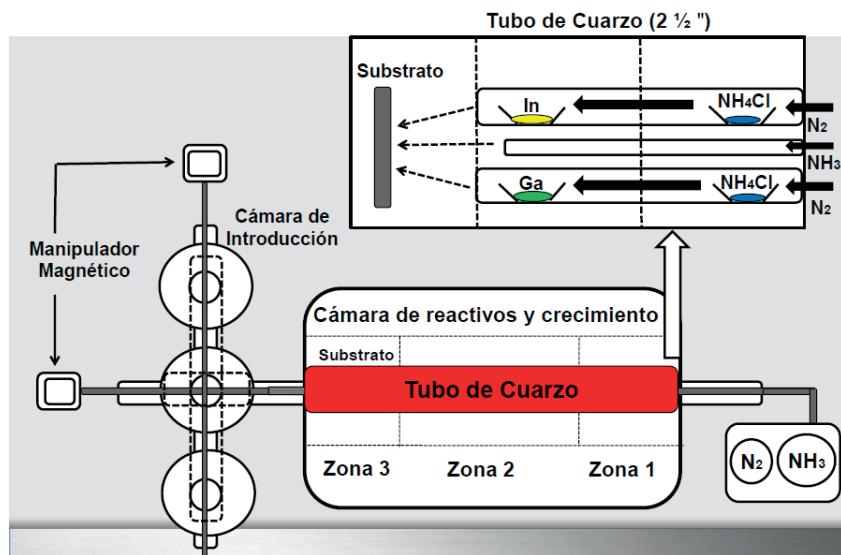


Figura 3. Diagrama esquemático del sistema CVD.



Figura 4. Sistema de depósito por vapor químico actualmente instalado en el laboratorio (CVD, por sus siglas en inglés).

La idea de la celda solar se basa en el crecimiento multicapa de nanoestructuras de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$) que varíen en su concentración de indio y además del tipo de dopaje (p-n), dando resultado a una multicapa con banda de energía prohibida y sintonizada por energías iniciando desde 3.4 eV hasta 0.7 eV, como se muestra en la figura 5.

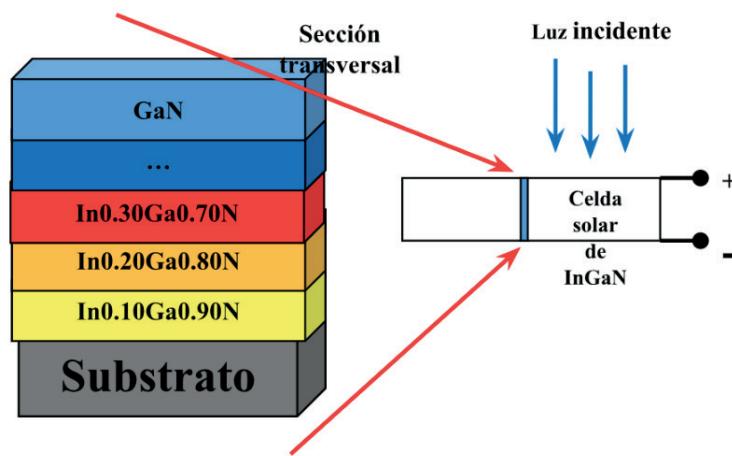


Figura 5. Diagrama esquemático de la celda multicapa de InGaN propuesta.

Como se muestra en la figura anterior, cada bloque de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ a una cierta concentración (x) representa la unión p-n de dos aleaciones de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ tipo p y tipo n. Por lo tanto, el arreglo multicapa provocará la suma de varias fuentes de voltaje independientes aumentando la potencia de salida de la celda. La figura 6 muestra un bosquejo de una

unión p–n en una nanocolumna hexagonal de InGaN y a la derecha de la figura se presenta un esquema de una celda solar basada en nanoestructuras de InGaN como producto terminado que se espera obtener en este proyecto de investigación.

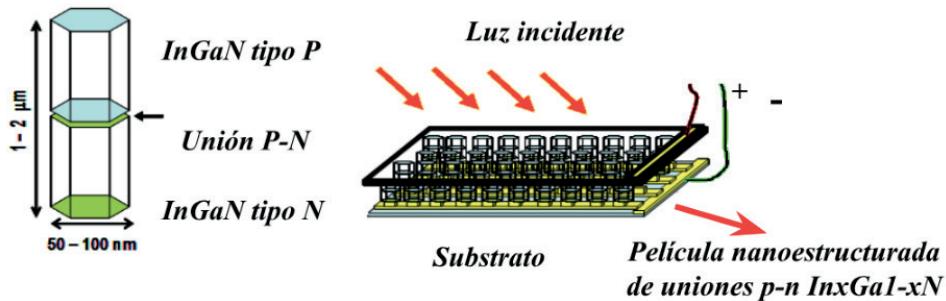


Figura 6. Estructura propuesta de la celda de película nanoestructurada de InGaN.

Productos Finales y Beneficios Esperados.

En el transcurso de esta investigación se espera concluir una tesis de maestría y una de doctorado relacionadas con el tema. Además, se espera publicar dos artículos en revistas especializadas y realizar una aplicación de patente relacionada con los dispositivos fotovoltaicos de alta eficiencia basados en InGaN.

La experiencia de las personas en ambas instituciones permitirá obtener los resultados esperados oportunamente además de ser el primer paso en la integración y vinculación entre las instituciones de educación superior de la región para el desarrollo de productos innovadores que permitan llevar la investigación al sector productivo formando recursos humanos de alto nivel en el transcurso.

El impacto de esta investigación será tanto técnico como educacional. Los estudiantes involucrados en esta investigación estarán inmersos en técnicas avanzadas de depósito y caracterización, lo cual les proveerá de una fructífera experiencia para su futuro desarrollo profesional.

Como se comentó anteriormente, la meta final de este proyecto es desarrollar métodos y técnicas de crecimiento de nanoestructuras de bajo costo que deberán ser la base para la producción comercial de celdas solares de alta eficiencia basadas en multi-uniones p–n de InGaN con bandas de energía-prohibida específicas para así aprovechar la mayor parte de la energía lumínica del espectro solar y convertirla en energía eléctrica.

REFERENCIAS

[1] J. Reinker, “**Future Energy**,” Frontiers of Engineering, The National Academy Press, 113 (2006)

[2] P. Würfel, “**Thermodynamic limitations to solar energy conversion**,” Physica E, 14, 18 (2002)

- [3] T. Takamoto, M. Kaneiwa, M. Imaizumi and M. Yamaguchi, “**InGaP/GaAs-based multijunction solar cells**,” Progress in Photovoltaics: Research and Applications, **13**, 495 (2005)
- [4] M. Yamaguchi, T. Takamoto, K. Araki and N. Ekins-Daukes, “**Multi-junction III-V solar cells: current status and future potential**,” Solar Energy, **79**, 78 (2005)
- [5] N. H. Karam, R. R. King, M. Haddad, J. H. Ermer, H. Yoon, H. L. Cotal, R. Sudharsanan, J. W. Eldredge, K. Edmondson, D. E. Joslin, D. D. Krut, M. Takahashi, W. Nishikawa, M. Gillanders, J. Granata, P. Hebert, B. T. Cavicchi and D. R. Lillington, “**Recent developments in high-efficiency $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}/\text{GaAs/Ge$ dual- and triple-junction solar cells: steps to next-generation PV cells**,” Solar Energy Materials & Solar Cells, **66**, 453 (2001)
- [6] A. Khan, M. Yamaguchi and T. Takamoto, “**Performance of single-junction and dual-junction InGaP/GaAs solar cells under low concentration ratios**,” Appl. Phys. Lett., **85**, 3098 (2004)
- [7] M. A. Green, K. Emery, D. L. King, S. Igari and W. Warta, “**Solar Cell Efficiency Tables**,” Progress in Photovoltaics: Research and Applications, **13**, 387 (2005)
- [8] F. A. Ponce and D. P. Bour, “**Nitride-based semiconductors for blue and green light-emitting devices**,” Nature, **386**, 351 (1997)
- [9] J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, W. Shan, J. W. Ager III, E.E. Haller, H. Lu, W.J. Schaff, W.K. Metzger, and S. Kurtz, “**Superior radiation resistance of $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ alloys: Full-solar-spectrum photovoltaic material system**,” J. Appl. Phys., **94**, 6477 (2003)
- [10] R. Garcia, G.A. Hirata, M.H. Farías and J. McKittrick. “**A novel method for the synthesis of sub-microcrystalline wurtzite-type $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ powders**,” Materials Science and Engineering B, **90**, 7 (2002)
- [11] R. Garcia, A. Bell, M. Stevens, A. C. Thomas and F. A. Ponce, “**Synthesis, Structure and Luminescence of High Brightness Gallium Nitride powder**,” Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. **798**, Y10.75.1-6 (2004)
- [12] R. Garcia, A. Bell, A. C. Thomas and F. A. Ponce, “**Light Emission from GaN Microcrystals**,” Proc. Int. Conf. on the Physics of Semiconductors (ICPS-27), AIP Conf. Proc. Q5.234-040248 (2005)
- [13] R. Garcia, A. Bell, A. C. Thomas and F. A. Ponce, “**A novel method to synthesize blue-luminescent Mg-doped GaN powders**,” Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **864** E6.10.1 (2005)
- [14] R. Garcia, G. A. Hirata, A. C. Thomas, and F. A. Ponce, “**Structure and luminescence of nanocrystalline gallium nitride synthesized by a novel polymer pyrolysis route**,” Optical Materials, **29**, 19 (2006)
- [15] R. Garcia, A. Bell, A. C. Thomas, F. A. Ponce, “**Synthesis of highly luminescent un-doped, Mg-doped and Si-doped GaN powders**,” Journal of Crystal Growth, **304**, 225 (2007)
- [16] R. Garcia, S. Srinivasan, O. E. Contreras, A. C. Thomas, and F. A. Ponce, “ **$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ nanocrystalline powder by pyrolysis route**,” Journal of crystal Growth, **308**, 198 (2007)
- [17] F. A. Ponce, R. Garcia, A. Bell, M. Stevens, and A. C. Thomas, “**Two-Step Process for Direct Synthesis of Gallium Nitride Powders**,” (US patent # 7255844) 08/14/2007

- [18] R. Garcia, F. A. Ponce, and A. C. Thomas, “**Method to Synthesize Highly Luminescent Magnesium-Doped Gallium Nitride Powders**,” (USPTO application 10/589,541) filed 8/16/2006
- [19] A. C. Thomas, R. Garcia and F. A. Ponce, “**Ga_xIn_{1-x}N Phosphor Film Growth Process and Devices**,” Invention disclosure submitted, 09/11/06
- [20] A. N. Red'kin, V. I. Tatsii, Z. I. Makovei, A. N. Gruzintsev, and E. E. Yakimov, “**Chemical Vapor Deposition of GaN from Gallium and Ammonium Chloride**,” *Inorg. Mater.* **40**, 1197 (2004)
- [21] T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, and L. Kacprzak, “**Bianary Alloy Phase Diagrams**” (1990)
- [22] R. S. Wagner and W. C. Ellis, “**Vapor-Liquid-Solid Mechanism of Single Crystal Growth**,” *Appl. Phys. Lett.* **4**, 89 (1964) [23] U. Kaufmann, M. Kunzer, M. Maier, H. Obloh, A. Ramakrishnan, B. Santic, and P. Schlotter, “Nature of the 2.8 eV photoluminescence band in Mg doped GaN,” *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1326 (1998)
- [24] C.G. Van de Walle, and J. Neugebauer, “**First-principles calculations for defects and impurities: Applications to III-nitrides**,” *J. Appl. Phys.* **95**, 3851 (2004)
- [25] B. Monemar, *J. Phys.: Condens. Matter*, “**Bound excitons in GaN**,” **13**, 7011 (2001)
- [26] C.G. Van de Walle, C. Stample, and J. Neugebauer, “**Theory of doping and defects in III-nitrides**,” *J. Crystal Growth* **189/190**, 505 (1998)
- [27] T. Matsuoka, N. Yoshimoto, T. Sasaki, and A. Katsui, “**Wide-Gap Semiconductor InGaN Grown by MOVPE**,” *J. Electronic Materials*, **21**, 157 (1992)
- [28] M. Law, L. E. Greene, J. C. Johnson, R. Saykally, and P. Yang, “**Nanowire dye-sensitized solar cells**,” *Nature materials* **4**, 455 (2005)

CAPÍTULO 3

TÉCNICA DE DEPÓSITO POR VAPORES QUÍMICOS CON FILAMENTOS CALIENTES (HFCVD)

Fecha de aceptación: 02/05/2025

Jorge Arturo Montes Gutiérrez

Universidad de Sonora. Departamento de Investigación en Física. Blvd. Luis Encinas y Rosales, Hermosillo, Sonora, México

Jesús Javier Alcantar Peña

Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial, Santiago Querétaro, Qro

RESUMEN

Este capítulo explora la técnica de Depósito por Vapores Químicos Asistidos con Filamentos Calientes (HFCVD, por sus siglas en inglés), una metodología utilizada para la síntesis de películas delgadas de materiales basados en carbono, como el grafito, el grafeno y el diamante. HFCVD emplea filamentos de metal calentados a temperaturas extremadamente altas para disociar los gases precursores y promover reacciones químicas en la superficie del substrato.

El capítulo detalla los componentes de un sistema HFCVD típico, que incluye una cámara de vacío, filamentos de tungsteno u otros metales refractarios,

gases precursores como metano e hidrógeno, y un sistema de control de temperatura y presión. Los filamentos se calientan a temperaturas superiores a 2000 °C, lo que provoca la disociación de los gases en especies reactivas que luego se depositan en el sustrato para formar una película delgada.

Se destacan las ventajas de HFCVD, como la capacidad de sintetizar una amplia gama de materiales basados en carbono con propiedades ajustables. Por ejemplo, ajustando la temperatura del filamento, la presión de la cámara y la composición de los gases, se pueden obtener diferentes formas de carbono, desde diamante hasta carbono amorfo. Esta versatilidad hace que HFCVD sea una técnica atractiva para aplicaciones en optoelectrónica, electrónica, y biomedicina.

El capítulo presenta ejemplos de materiales que se pueden sintetizar mediante HFCVD, incluyendo películas de diamante policristalino, grafeno y nanotubos de carbono. Se discuten las condiciones de proceso específicas

necesarias para obtener cada tipo de material y se proporcionan casos de estudio que demuestran la capacidad de HFCVD para producir películas delgadas con alta pureza y propiedades bien definidas.

Además, se abordan las limitaciones y desafíos de la técnica HFCVD. Aunque es una técnica versátil, HFCVD requiere un control preciso de los parámetros de proceso para evitar la formación de defectos en las películas depositadas. También se menciona la necesidad de un equipo especializado y el costo asociado con el mantenimiento y la operación del sistema.

INTRODUCCIÓN

La técnica de deposición por vapores químico (CVD) es una técnica muy versátil en los procesos de manufactura de recubrimientos de películas delgadas (Choy, 2003), producción de fibras(Terranova, et.al., 2006) y otros componentes de tipo metálico, no metálico, materiales basados en carbono (Terranova, et.al., 2006; Lee, et.al., 1999) y muchos tipos de compuestos como carburos, óxidos, nitruros (Kafizas, et.al. 2013), etc. Actualmente es una técnica indispensable en la manufactura de dispositivos electrónicos, optoelectrónicos (Shen, et.al. 2018), recubrimiento de herramientas (Lukaszkowicz, 2011). y aplicaciones en anticorrosión (Jiang, et.al., 1999).

En la actualidad existe una diversidad en las técnicas CVD, dentro de las principales es posible encontrar asistidos por filamentos calientes (HFCVD), a precursores químicos reaccionan en fase gaseosa cerca o sobre el sustrato formando un depósito sólido. El dominio de los procesos CVD conlleva una combinación de conocimientos en diversas disciplinas de ingeniería al igual que termodinámica, cinética química, dinámica de fluidos, entre otras (Pierson H. O., 1992).

El presente capítulo describirá la técnica HFCVD, así como una diversidad de materiales que pueden, también se enfocará en la síntesis de diferentes tipos de películas delgadas de diamante Micro-, Nano- y Ultranano-cristalino.

DEPÓSITOS DE VAPORES QUÍMICOS ASISTIDO CON FILAMENTOS CALIENTES (HFCVD)

La definición de la técnica “depósito de vapores químicos asistido con filamentos calientes” proviene del fundamento técnico, donde el tipo de fuente energética consta de una serie de filamentos alineados que llegan a temperaturas muy elevadas que oscilan ~2200 °C necesaria para disociar los gases en el reactor y propiciar una reacción química que conduzcan a la síntesis de un material, en la figura 1 se observa un reactor HFCVD de la marca Blue Wave y en la figura 2 un esquema del diagrama interno.



Figura 1. Reactor Hot Filament Chemical Vapor Deposition (HFCVD) de la compañía Blue Wave (Vispute, 2023).

De manera general este sistema en particular actúa de la siguiente manera:

1. Los gases precursores atraviesan la zona de los filamentos a temperatura por encima de los 2000 °C:
2. Posteriormente las moléculas se rompen formando distintos radicales
3. Y bajo condiciones muy específicas de temperatura de filamentos, temperatura de sustrato, presión, distancia, entre otras características, es posible inducir el crecimiento o deposición de alguna estructura física sobre alguna superficie sólida (Vispute, 2023).

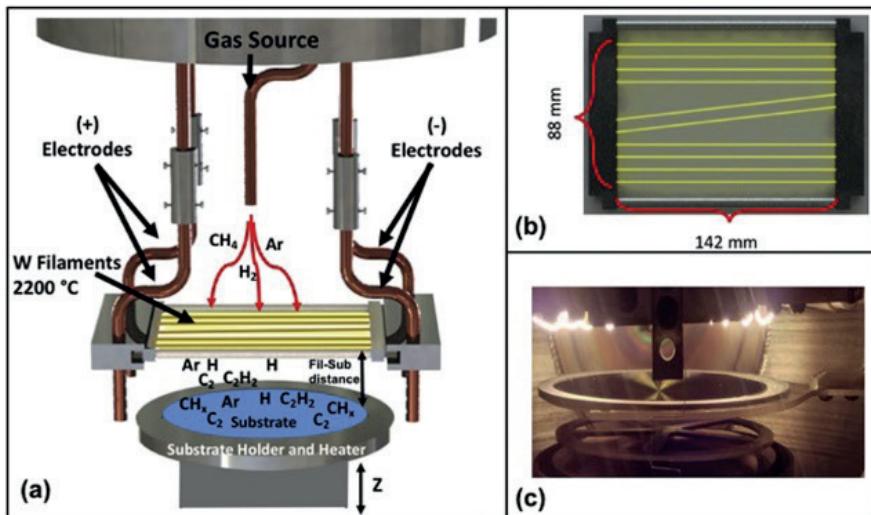


Figura 2. Diagrama interno de un reactor HFCVD de la compañía Blue Wave, a) esquema interno del equipo HFCVD, b) arreglo de filamentos y c) fotografía interna del equipo HFCVD (J.J. Alcantar-Peña, et.al., 2016).

La versatilidad de la técnica HFCVD da pie para sintetizar una gran variedad de materiales basados en carbono, por ejemplo: grafito, grafeno y CNT's cuentan con enlaces químicos predominantemente sp^2 , carbón tipo diamante (DLC), carbón amorfico (a-C) cuentan con una combinación de enlaces químicos de carbón sp^2 y sp^3 y el diamante con enlaces sp^3 (Yang B., et.al., 2021). Los crecimientos de dichas estructuras producen a partir de la disociación de gases precursores como metano y acetileno acompañados con hidrógeno y pasan en forma de mezcla a través del arreglo de filamentos de tungsteno (~ 2200 °C) formando una nube de especies reactivas que propician el crecimiento de la película delgada como anteriormente se describió (Manawi, Y.M., et.al., 2018).

Los filamentos internos son el aditamento que distingue a los reactores HFCVD de otros, realizan la función de disociar los gases precursores, por lo que es indispensable alcanzar altas temperaturas. Usualmente se utilizan filamentos de tungsteno (W, temperatura de fusión de 3422 °C), molibdeno (Mo, temperatura de fusión de 2623 °C), tantalio (Ta, temperatura de fusión de 3290 °C), o bien, alguna aleación entre alguno de ellos. Es importante resaltar que son metales que están expuestos a una corriente eléctrica, las altas temperaturas inducidas y el ambiente químico reactivo y esto hace posible inducir la desintegración de estos mismos, por lo cual es necesario realizar un proceso que consiste en crear un carburo metálico sobre el filamento generando cambio estructural, y este proceso es llamado “carburización”, donde el filamento pasa de ser metálico a ser cerámico por ejemplo el W pasa a W_3C con temperatura de fusión de 5727 °C, el Mo pasa a Mo_2C con una temperatura de fusión de 2867 °C y el Ta pasa a TaC con una temperatura de fusión de 3880 °C.

El proceso de carburación se lleva a cabo previo al trabajo durante la síntesis, el sistema HFCVD Blue Wave cuenta con una precámara que está aislada de la cámara principal en donde se introduce el sustrato que será recubierto y es posible alojarlo para evitar la interacción de las especies reactivas derivadas del proceso de carburación. La carburación de los filamentos se genera a partir de la difusión de los átomos de carbón en el metal del filamento a altas temperaturas, el carbón es proporcionado por los gases precursores basados en carbón (CH_4 , C_2H_2 , según sea el caso), como se mencionó en el párrafo anterior es posible utilizar algunos metales como refractarios de altas temperaturas en los sistemas HFCVD, sin embargo, estos metales pueden ser más eficientes con la capa de carburo metálico (W_3C , Mo_2C , TaC, según sea el caso) (Sommer, M., Smith, F.W., 1990; Takahiro Tsutsumoto, 1998). La figura 3 describe el comportamiento del proceso de carburación en filamentos de W con diferentes arreglos con 9, 10 y 12 filamentos, en el inciso b) describe el comportamiento de la corriente vs voltaje y en inciso c) corriente vs temperatura con incrementos de corriente de 5 en 5 A en lapsos de 5 minutos, en ambos casos se alcanza a observar que a partir de 50 A, 60 A y 80 A hay un incremento de voltaje y temperatura correspondientemente a los arreglos con 9, 10 y 12 filamentos y se vincula al proceso de estabilización de la carburación de los filamentos.

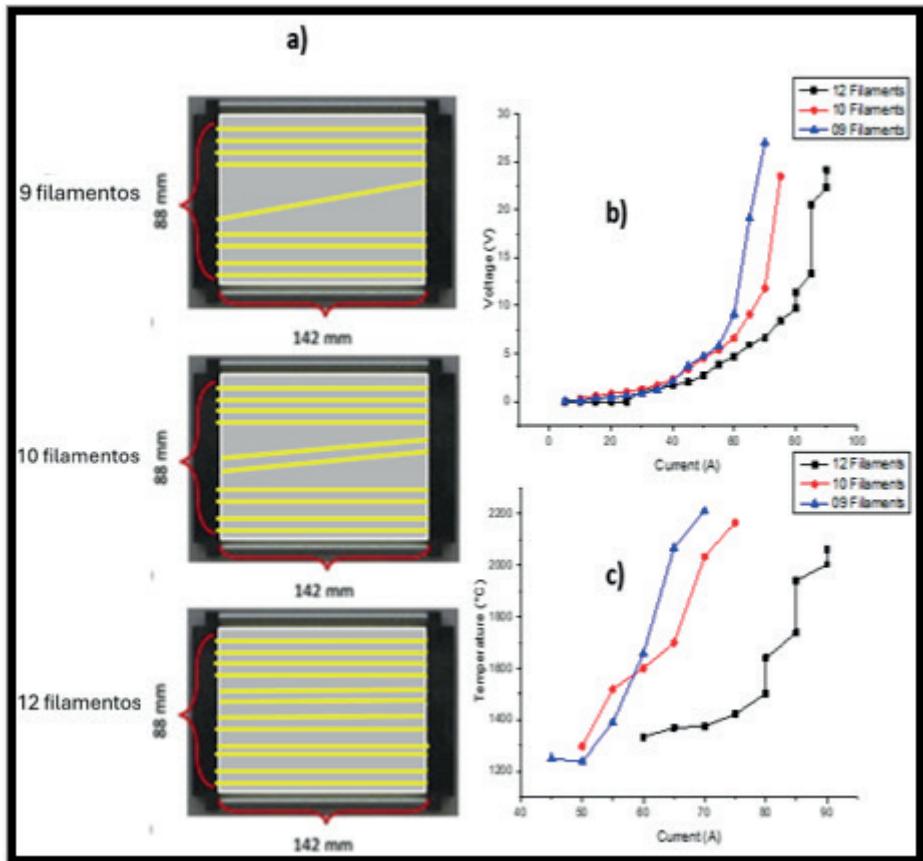


Figura 3. Comportamiento del proceso de carburación, a) arreglo de filamentos con 9, 10 y 12 filamentos, b) comportamiento del voltaje en función a la corriente aplicada de 5 en 5 A cada 5 minutos, c) comportamiento de la temperatura en función a la corriente aplicada de 5 en 5 A, cada 5 minutos.

El proceso de carburización es muy importante para que los filamentos soporten y se mantengan a altas temperaturas durante un largo tiempo, en experiencias personales de los autores se ha alcanzado una vida útil de alrededor de 100 horas de trabajo, este procedimiento ayuda a disminuir el gasto por cambios de filamentos y tiempo de trabajo.

CARACTERÍSTICAS DE UN REACTOR HFCVD

A continuación, se describen las características de un reactor HFCVD específicamente fabricado por la compañía Blue Wave que se muestra en la figura 1. Es posible ensamblar un reactor HFCVD cubriendo las necesidades esenciales solicitadas por el comprador. Las características generales para un reactor HFCVD a considerar son:

1. Resistencia a presiones con atmósfera química
2. Capacidad de resistir altos vacíos

3. Resistencia a altas temperaturas

4. Las dimensiones pueden variar según sean las necesidades

Es indispensable tomar en cuenta algunos componentes básicos para un reactor HFCVD de ultra-alto vacío, y se recomienda contar con:

- Cámara principal
- Precámara
- Sistemas de vacío
- Compuertas para aislamiento de zonas
- Aditamentos (electrodos, pasamuros, tapas, ventanas, calefactores, etc.)

Las cámaras y precámaras de reacción, tubería y las tapas usualmente son fabricadas con acero inoxidable 304 ($C_{0.03}$, $Mn_{2.0}$, $P_{0.45}$, $S_{0.03}$, $Si_{1.0}$, Cr_{18-20} , Ni_{8-12} , $Mo_{0.75}$, $Cu_{0.75}$, $N_{0.1}$) con características básicas de resistencia a la corrosión y oxidación, punto de fusión de 1399-1421°C y ausencia de magnetismo (Kurt J. Lesker, 2022). Es importante que el diseño cuente con los tipos de bridas y puertos estándar para un fácil intercambio o reemplazo ya que serán la clave para la comunicación de corriente eléctrica, vacío, flujo de gases y sensores de temperatura. Otro punto en el propósito del reactor son los volúmenes de la cámara y precámara lo cual delimitará las dimensiones de las piezas a recubrir. En relación con el volumen de trabajo, es posible elegir el sistema de vacío correspondiente a la potencia de las bombas mecánicas y bombas turbo-moleculares con el fin de optimizar de los tiempos de trabajo. El proceso para generar alto vacío se compone de dos pasos iniciando con una bomba mecánica hasta llegar a 3.0×10^{-3} Torrs y posteriormente la bomba turbo-molecular hasta llegar a generar un vacío de 3.0×10^{-6} Torrs, este proceso tiene como finalidad extraer el exceso de O_2 y/o residuos de algún otro gas, incluso las moléculas adsorbidas en las paredes del reactor que permitan impurificar el proceso (Bigelow W., 2017; Weston, G., 1984).

La homogeneidad del crecimiento de películas delgadas es un papel muy importante durante el proceso, por lo cual en el diseño es indispensable incluir un soporte giratorio para mejorar la densidad de crecimiento. Por otro lado, la protección de las altas temperaturas dentro del reactor es tan alta que existe la posibilidad de dañarlo, por lo que se recomienda que la cámara principal cuente con doble pared y fluir líquido refrigerante a través de ellas, además de utilizar ventiladores externos en las uniones que se considere necesario.

PRINCIPALES MATERIALES CRECIDOS POR HFCVD

En cualquier proceso de síntesis química es muy importante cuidar las impurezas del material principalmente si serán utilizados para dispositivos electrónicos, optoelectrónicos y biomédicos, por lo que es necesario identificar las líneas de materiales a sintetizar cuidando estrictamente los precursores que se utilizarán. Los principales materiales que se pueden crecer por la técnica HFCVD mayormente son los basados en carbono como:

1. Grafeno
2. CNT's
3. DLC (a-C y a-C:H)
4. Diamante

A continuación, se describen características generales de la síntesis de los distintos tipos de materiales basados en carbono con sus detalladas condiciones de crecimiento, también se detallará el proceso de crecimiento de películas delgadas de diamante policristalino, así como resultados publicados por el grupo de trabajo del Prfr. O. Auciello en la Universidad de Texas en Dallas.

PELÍCULAS DELGADAS DE GRAFENO

El grafeno es una monocapa bidimensional de carbón con enlaces químicos sp^2 que forman una red hexagonal, cuenta con características muy interesantes como alta movilidad de electrones lo que conlleva una excelente conductividad eléctrica, alta conductividad térmica y alta resistencia mecánica. Las prometedoras aplicaciones del grafeno hoy en día se encuentran muy diversificadas desde dispositivos electrónicos como biosensores, bioelectrónica, baterías, optoelectrónica (celdas solares, pantallas sensibles al tacto, diodos emisores de luz), super-capacitores, hasta recubrimientos para superficies anticorrosivas. El mecanismo de síntesis de grafeno por CVD ha sido descrito y trabajado bajo diversas combinaciones de precursores como CH_4 con H_2 y Ar en una temperatura de sustrato de alrededor de 1000 °C. Los principales sustratos utilizados para sintetizar bicapas o monocapas de grafeno son el Ni y Cu. El control de las capas de grafeno sobre Ni es correspondiente a la saturación del C difundido en el Ni y es posible controlarse por medio del espesor de la capa de Ni, posterior a la difusión de los átomos de C en Ni se realiza un enfriamiento con Ar para inducir la exposición superficial de los átomos de C sobre Ni propiciando la formación de láminas de grafeno. Los átomos de C son poco solubles en Cu lo que hace posible sintetizar grafeno en grandes áreas (Muñoz, R. and Gómez-Aleixandre, C., 2013).

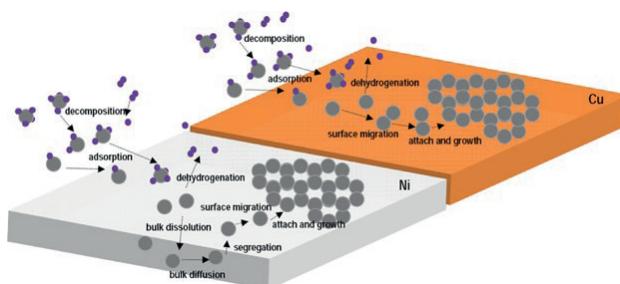


Figura 4. Nucleación de grafeno en Ni y Cu.

CRECIMIENTO DE CNT'S

Los nanotubos de carbono (CNT's) consiste en una estructura de forma cilíndrica compuesta por enlaces químicos de carbono sp^2 de estructura conformacional tipo hexagonal. Las dimensiones nanométricas pueden ser consideradas a partir de su longitud o bien su diámetro. Los CNT's pueden presentarse con capa sencilla (SWCNT's) y multicapas (MWCNT's). Se ha estudiado la síntesis para CNT's por HFCVD con distintos precursores como CH_4 , C_2H_2 , en presencia de agentes catalíticos como Fe/Co/Ni a altas temperaturas (600-1000 °C). Cuando los precursores entran en contacto con el metal, se descomponen disolviéndose el C en el metal y el H_2 es evaporado, impulsando el crecimiento de los CNT's sobre el metal catalítico (Venkataraman, A., et.al., 2019).

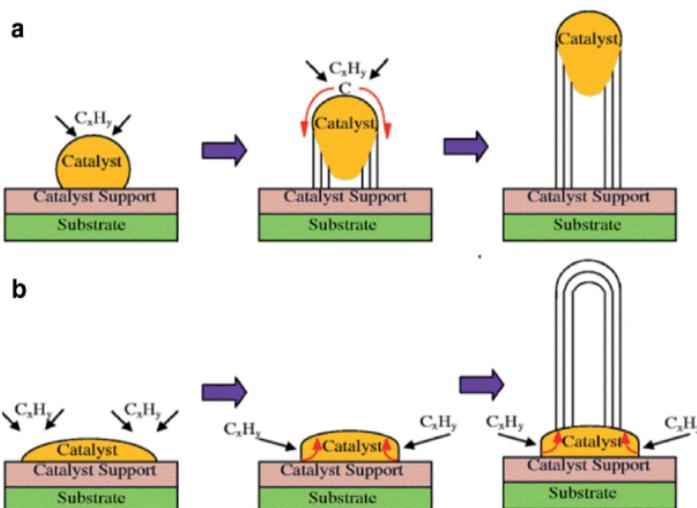


Figura 5. Nucleación y crecimiento de los CNT's, a) catálisis con crecimiento de CNT's con migración del metal hacia arriba, b) catálisis con crecimiento de CNT's sin migración del componente metálico.

PELÍCULAS DELGADAS DE DLC, AC:H Y T-AC:H.

Las películas de DLC son consideradas como estructuras de carbono metaestables sin ser consideradas como diamante ni grafito, sino como carbono tipo diamante ya que conserva propiedades similares a la del diamante crecido por CVD. Los precursores necesarios para la síntesis de DLC pueden ser una combinación de hidrocarburos C_2H_2 o CH_4 e H_2 , y en condiciones ideales de presión, temperatura y concentración de reactantes es posible favorecer el crecimiento de carbono sp^3 , carbono sp^2 y sp . Las películas de DLC se relacionan con dos fases de tipo carbón amorfó (a-C) (Zhai Z., et.al., 2017 and Zhai Z., et.al., 2018) y carbón amorfó hidrogenado a-C:H (Mori, T., 2016). Las películas de a-C contienen una cantidad de H_2 pequeña, sin embargo, las películas de a-C:H se componen de una combinación de enlaces de C sp^2 de tipo grafito en estructuras aisladas con algunos enlaces sp^3 asociados al diamante (Maharizi, M., et.al., 1999). El contenido de H_2 durante el

crecimiento de las películas de DLC favorece la formación de enlaces de C sp³ (Frenklach, M., & Spear, K., 1988).

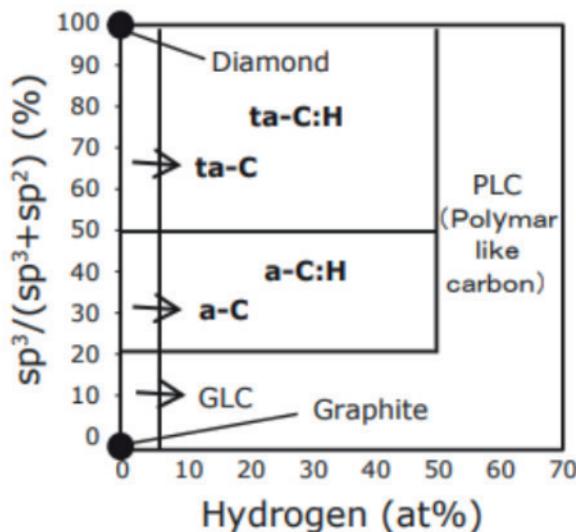


Figura 6. Clasificación de películas de DLC por concentración de enlaces de carbono sp³ y carbono sp² y concentración de H₂.

PELÍCULAS POLICRISTALINAS DE DIAMANTE

El diamante es conocido como una gema preciosa y de alto costo con una composición química de carbono “C” que provienen de ambientes naturales extremos de alta presión y temperatura. Los diamantes naturales se clasificaron en cuatro tipos de monocristales (tipo Ia, Ib, IIa, IIb) con diferentes propiedades ópticas, eléctricas y porcentaje de impurezas presentes. El diamante la constituye el 98% del diamante natural (I. Sunagawa, 1990). El espacio grupal de la red cristalina del diamante es O7h (F4/d 32/m) con dos átomos de carbono por celda. En la figura 1 se muestra la estructura de diamante puede ser visualizada como dos redes cubicas centradas en las caras (FCC), y cuenta con un desplazamiento diagonal en el cuerpo por $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})a$ donde a es la dimensión de la celda unitaria cúbica. La red cristalina del diamante cuenta con átomos de carbono con arreglo tetrahedral y enlaces híbridos sp³. El plano cristalográfico {111} está constituido por anillos hexagonales de 6 átomos que presenta un arreglo en el cual están a disposición de tal manera que los átomos adyacentes se desplazan alternativamente hacia arriba y/o hacia abajo desde el plano. La secuencia de apilamiento a lo largo de la dirección <111> es ABC ABC ABC... consecutivamente (Ownby, 1992). En lo largo de la misma dirección cristalográfica, la constante de red tiene una longitud de 3.56 Å y una longitud de 1.54 Å en enlace atómico de C-C (Shikata, 2018).

El diamante cuenta con dos isómeros llamados grafito y lonsdaleite. El grafito cuenta con átomos de carbono con configuración atómica sp², por lo que tiene tres enlaces σ en

el plano; el electrón de valencia restante forma los enlaces π usando el orbital atómico p_z . Consecuentemente, los anillos de carbono enlazados trigonalmente se encuentran en un plano horizontal (observación transversal), contrario a la estructura del diamante. El grafito cuenta con una constante de red en un plano basal de capas de repetición de 6.707 Å con vecinos cercanos de 1.42 Å (Yin, & Cohen 1984). Por otra parte, la estructura de londsdaleite se encuentra derivada del diamante en el posicionamiento de átomos en cada plano es el mismo como en el diamante cubico, sin embargo, tienen una secuencia de planos similares a la del grafito, pero con átomos de carbono unidos más estrechamente con constantes de red en la dirección a 1.52 Å y c de 4.12 Å, y con distancia interatómica de 1.52 Å (Bhargava, 1995).

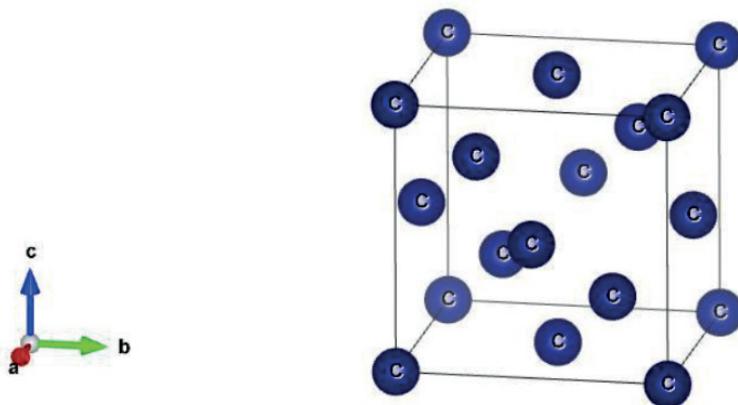


Figura 7. Celda unitaria de la estructura cristalina del diamante (FCC) diseñada por VESTA Software.

La rareza y el costo del diamante natural presenta una atracción debido al ambiente extremo de formación y los métodos obtención, lo cual había limitado el estudio y aplicación. Los intereses en investigación en la obtención de diamante sintético, el cual fue obtenido por primera vez simulando las condiciones naturales de alta presión y temperatura (HPHT, por sus siglas en inglés). El interés en el diamante ha ido incrementando y con ello se han ido descubriendo la posibilidad de producir diamante policristalino con propiedades mecánicas y electrónicas similares a las del diamante natural. En la técnica de HPHT, la reacción y el crecimiento del diamante se genera a partir de grafito y la reacción catalítica con metales de transición como Fe, Ni, Co, etc., que son mezclados y sometidos a una alta presión (~80-300 kbar) y altas temperaturas (~1900-3000 °C), la temperatura es reducida en función al decremento a la solubilidad del carbón en la catálisis, del resultado de precipitación del exceso de carbón como diamante. Debido al alto costo de la fabricación de diamante por HPHT, se ha optado para sintetizar las películas delgadas de diamante policristalino para el desarrollo de aplicaciones tecnológicas (Nakamura, & Toh, 2013; Palyanov, et.al. 2015; Kasu, 2016).

Entre décadas de 1960's y 1970's comenzaron las investigaciones en la síntesis de películas policristalinas de diamante por CVD y el primer éxito en la síntesis de diamante se presentó en 1968, desde ese entonces su atractivo aumentó considerablemente para proponer su desarrollo a escala industrial. Hoy en día, el diamante ha sido sintetizado usando una variedad de métodos CVDs como: hot filament, microwave plasma, DC plasma, plasma jet, arc discharge, laminar oxy-acetylene flame, turbulent oxy-acetylene combustion. Todos estos métodos involucran el depósito de carbón en forma de diamante, partiendo de una mezcla de hidrocarburos e hidrógeno (Palyanov, et.al. 2015; Kasu, 2016; Celii, & Butler, 1991).

El diamante sintetizado por CVD ha mostrado propiedades comparables con el diamante natural. En la actualidad los métodos de MPCVD y HFCVD han pasado de escala experimental a escala industrial, siendo consideradas alternativas económicamente viables (Ashfold, et.al., 1994).

Japón es una de las grandes potencias económicas e industriales, donde se ha ido presentando un alza en las ventas de productos con diamante sintético. Desde la década de los 90's se pronosticaba que para nuestros tiempos ya habría una amplia aplicación del diamante en la industria, implicando unas predicciones para un mercado de billones de dólares en la época actual (Bachmann, et.al., 1991).

Advanced Diamond Technologies (ADT) es una de las empresas líderes en recubrimientos de diamante que ofrece: ampliar vida útil a piezas de uso mecánico, desarrollo y venta de productos para tratamientos de agua, recubrimiento de puntas para microscopios de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés) y desarrollo de sensores biológicos biocompatibles (Yerger, 2015. En: <http://www.thindiamond.com>) (ver figura 8).

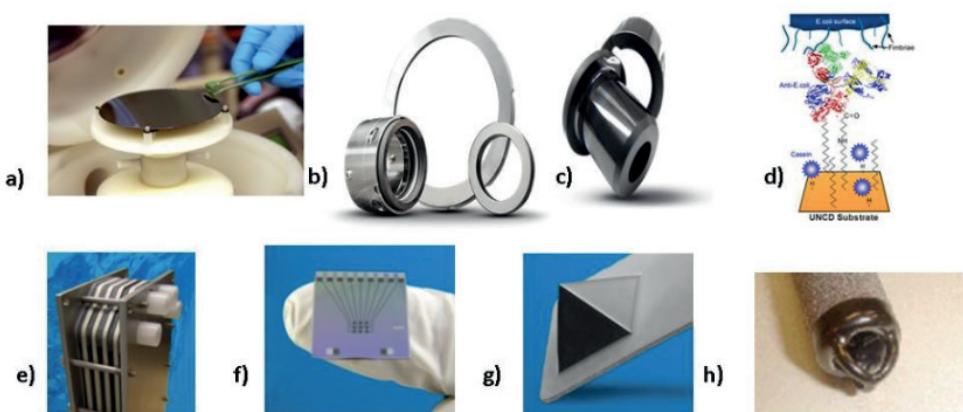


Figura 8. Aplicaciones comerciales actuales de recubrimientos de diamante (UNCD) comercializados por sensores, g) puntas de Atomic Force Microscope (AFM) y h) desarrollos en el recubrimiento de válvulas cardíacas. (John Yerger, 2015).

Para describir el proceso de síntesis por HFCVD es importante describir los siguientes antecedentes históricos más destacados por Angus (2014):

1. Eversole en 1962, reporta la primera síntesis de diamante por a baja presión
2. Angus en 1971, presenta el trabajo del crecimiento de películas de diamante dopadas con boro, en el encuentro Super Hard Materials” en Kiev en la Union Sovietica.
3. Los científicos Kamo, Matsumoto, Sato y Setaka cerca de 1980, anuncian el radio de crecimiento de las películas de diamante en micras por hora.
4. En 1980 se publica en la Unión Soviética “el método de síntesis de diamante”, sus trabajos descendían desde 1956 por Boris Spitsyn y Boris Deryagin, y por seguridad no eran divulgados.
5. En 1981 Lander y Morrison científicos de Bell Laboratories, describen la importancia del hidrógeno atómico en la síntesis de películas diamante por CVD.

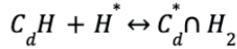
En 1994 Ashfold describe tres procesos de síntesis de diamante principales los cuales se describen a continuación:

1. HFCVD: usualmente se utilizan filamentos de tungsteno para activar los gases, los precursores base son $H_2 + CH_4$.
2. MPCVD: utiliza una fuente de microondas para activar los gases, los precursores base son $H_2 + CH_4$.
3. Antorcha: utiliza una llama de combustión para activar los gases, los precursores base son $O_2 + C_2H_2$.

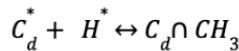
El mecanismo de síntesis de películas de diamante por CVD se describe como la activación de gases precursores de CH_4 e H_2 , las cuales reaccionan entre ellas formando distintas especies reactivas (CH_3^- , C_2H_2 , CH^- , H_2), estas mismas interaccionan con el sustrato difundiéndose átomos de C quedando anclados sustitucionalmente, lo cual acondiciona la superficie del sustrato para comenzar el proceso de nucleación de los cristalitos de diamante.

A continuación, en la figura 13 se describe el mecanismo de crecimiento de diamante por CVD:

1. A partir de un sitio de activación en la superficie del sustrato, el hidrógeno es absorbido,



2. El hidrógeno ayuda a la adhesión de un radical de hidrocarburo como $-CH_3$ a un radical de carbono superficial (C_d^*) tomando el arreglo cristalino del diamante, produciéndose una unión $C_d \cap CH_3$,



3. Simultáneamente se producen sitios de activación superficial (1) y la reacción se repite hasta la clausurar el flujo de precursores.

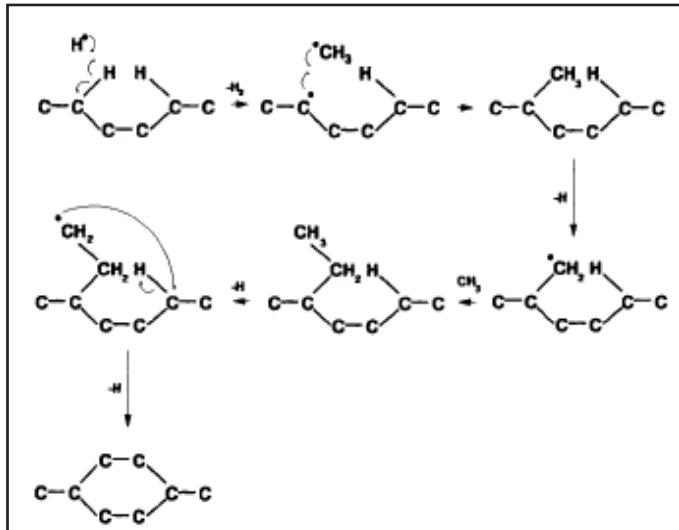
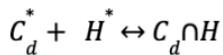


Figura 9 Esquema de reacción para el crecimiento de diamante (Ashfold, et.al., 1994).

Las películas de diamante se clasifican según sus tamaños de cristal en: micro- y nanométricas que presentan una orientación de tipo columnar y las ultra-nanocrystalinas presentan un crecimiento de tipo equiaxial (Kasu, 2016; Celii, & Butler, 1991; Auciello, 1999).

Las películas de MCD y NCD son sintetizadas con una combinación de precursores rica en H_2 con ~1% de CH_4 , de lo cual se generan mayormente radicales CH_3^- ; y para las películas de UNCD se realizan con un ambiente rico en Ar y ~1% de CH_4 se generan mayormente radicales C_2^- , y caracterizan por tener un tamaño de grano ≥ 10 nm. Ver más detalles en tabla 1.

Tabla 1 Características y diferencias entre las películas de MCD, NCD y UNCD. (Auciello, et.al. 2004)

	MCD	NCD	UNCD
Especies Reactivas	CH₃* (H ⁰)	CH₃* (H ⁰)	C₂
Cristalinidad	Columnnar	Combinación entre diamante y no diamante	Diamante equiaxial
Tamaño de Grano	~0.5-10 μm	50-100 nm	2-10 nm
Rugosidad	400 nm	50-100 nm	20-40 nm
Enlaces Químicos	sp ³	Por encima de 50% sp ² (segunda fase)	2-5% sp ² (en Frontera de Grano)
Contenido de Hidrógeno	<1%	<1%	<1%

La particularidad para reducir el tamaño de grano se enfoca en producir un ambiente rico en radicales de acetileno C₂ durante la reacción bajo condiciones específicas de flujos de gases CH₄, Ar and H₂. Fuentes-Fernández, et.al. (2014) reporta la incorporación sistemática de Ar y describe el comportamiento de la síntesis de películas de diferentes tamaños de grano. Wang, et.al., (2010) han reportado que el crecimiento de las películas de UNCD bajo diferentes radios de flujo de H₂ modifican a las especies reactivas, a mayor radio de flujo de H₂ se induce una mayor concentración de carbón amorfó como el Transpoliacetileno (T-Pa), mayor tamaño de cristalitos.

Los parámetros de crecimiento de las películas de MCD, NCD y UNCD se describen en la tabla 2. Previo al crecimiento se semillado de nanodiamantes (ND's), sumergiendo el sustrato en una solución de ND's suspendidos en metanol dentro de un baño ultrasónico, posteriormente se introduce el sustrato a la precámara del reactor HFCVD, y finalmente se acondicionan los parámetros para comenzar el crecimiento de la película, ya sea para MCD, NCD y UNCD según sea el interés, (Fuentes-Fernández, 2016; Alcantar-Peña; 2016).

Tabla 2 Condiciones para el crecimiento de películas de MCD, NCD y UNCD sobre W, HfO₂, Si (100), Si (111).

Condiciones para cada película		
MCD	NCD	UNCD
Flujo de gases CH ₄ : 3 sccm, H ₂ : 200 sccm, Ar: ----- Presión: 10 Torrs T_{Fil}: ~2200 °C Tiempo: 8 hrs # Filamentos: 10	Flujo de gases CH ₄ : 3 sccm, H ₂ : 200 sccm, Ar: ----- Presión: 10 Torrs T_{Fil}: ~2200 °C Tiempo: 4 hrs # Filamentos: 10	Flujo de gases CH ₄ : 1 sccm, H ₂ : 5 sccm, Ar: 45 sccm. Presión: 10 Torrs T_{Fil}: ~2200 °C Tiempo: 2 hrs # Filamentos: 10

Hoy en día existen productos en el mercado explotando el crecimiento de películas delgadas de diamante como: en electrodos para tratamiento de agua, puntas recubiertas de diamante usadas en los microscopios de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés), substratos recubiertos con diamantes para la fabricación de dispositivos electrónicos, entre otros (Advance Diamond Technologies, 2022; Chandran, M., 2019).

A continuación, se describen algunos resultados, como:

1. El crecimiento de películas de MCD, NCD y UNCD sobre distintas superficies Tungsteno W/Si, Óxido de Hafnio HfO_2 /Si, silicio (100) y silicio (111) [W, HfO_2 , Si (100) y Si (111)] en un reactor HFCVD fabricado por la compañía Blue Wave en el laboratorio del Prof. Auciello en la Universidad de Texas en Dallas (ver tabla 2).
2. El análisis de resultados de síntesis de UNCD selectivamente utilizando la técnica nucleación mejorada por campo-crecimiento mejorado por campo (BEN-BEG) acoplado a un equipo HFCVD.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. Crecimiento de películas de MCD, NCD y UNCD en diversos sustratos

En el estudio del crecimiento de películas de MCD, NCD y UNCD sobre diferentes sustratos. A continuación, se describen los resultados de los espesores, tamaños de grano y homogeneidad. Los crecimientos de las películas se realizaron en las cuatro superficies W, HfO_2 , Si (100) y Si (111), en condiciones especificadas para MCD, NCD y UNCD por separado (ver figura 10).

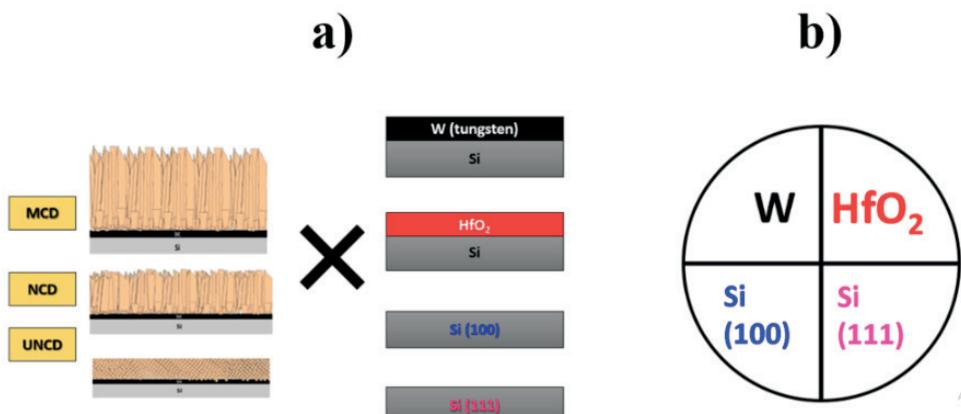


Figura 10 Diagrama de distribución de los sustratos de W/Si, HfO_2 /Si, Si (100) y Si(111) usados como base de crecimiento de las películas de MCD, NCD y UNCD, bajo las mismas condiciones de crecimiento

Los resultados para las películas de MCD se muestra en las micrografías del microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) de las películas de MCD sobre W (negro), HfO_2 (rojo), Si (100) (azul) y Si (111) (rosa), las primeras columnas de derecha a izquierda corresponden al plano visual y en la derecha el plano de la sección transversal. Se aprecia una diferencia significativa en la distribución en tamaños de grano para los diferentes sustratos, los tamaños de grano promedios para los diferentes sustratos son: W = $1.432 \mu\text{m}$, HfO_2 = $1.323 \mu\text{m}$, Si (100) = $1.697 \mu\text{m}$ y Si (111) = $1.336 \mu\text{m}$, se observa una semejanza de W con Si (100) y HfO_2 con Si (111) y en el espesor de la película para W = $2.658 \mu\text{m}$, HfO_2 = $1.765 \mu\text{m}$, Si (100) = $1.697 \mu\text{m}$ y para Si (111) = $1.336 \mu\text{m}$. Las imágenes SEM fueron tomadas en un SEM, ZEISS SUPRA-40. En el espectro Raman se muestra la señal típica del diamante de los enlaces químicos C-C en su hibridación sp^3 , la señal Raman intensa en forma de un pico bien definido que se presenta en 1333 cm^{-1} y donde las intensidades se asocian a microestructuras (MCD) (R.J. Nemanich, 1990). La uniformidad entre las señales Raman de las películas de MCD ofrecen una claridad en la calidad de la película sobre los 4 sustratos diferentes, ver figura 9.

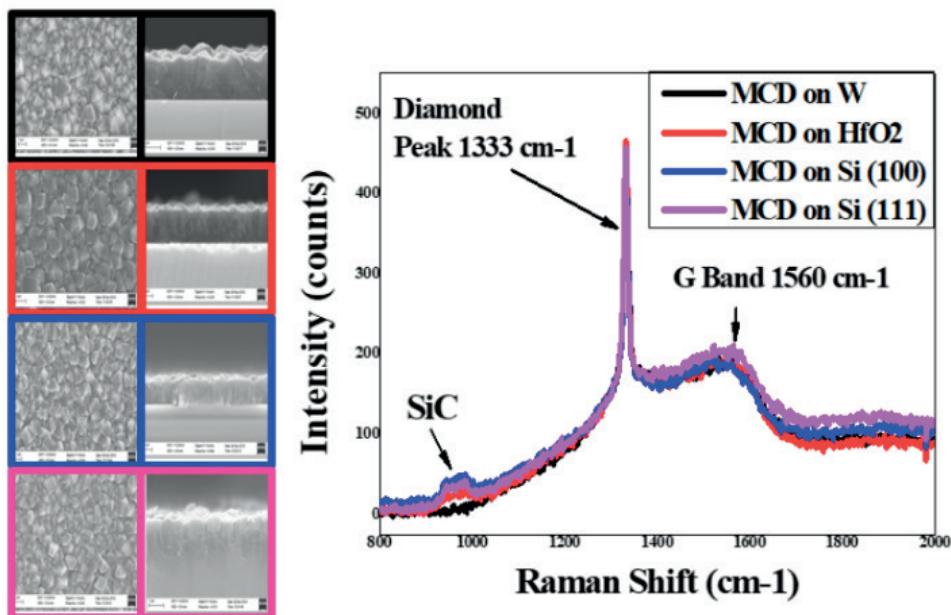


Figura 11. Micrografías SEM, a) plano visual (izquierda) y b) corte transversal (derecha) de las películas de MCD sobre W(negro), HfO_2 (rojo), Si (100) (azul) y Si (111) (rosa).

Las películas de NCD muestran en las micrografías SEM resultados de espesor de película sobre: W = 337.25 nm , HfO_2 = 479.8 nm , Si (100) = 772.7 nm y Si (111) = 370.6 nm . Se observa un crecimiento no uniforme de NCD sobre Si (100) en forma de cristales aislados. El espesor de las películas de NCD fueron: W = 557.43 nm , HfO_2 = 426.5 nm , Si

(100) = 492.3 nm y para Si (111) = 454.3 nm. La señal Raman correspondiente al diamante a 1333 cm^{-1} de las películas de NCD es proporcional al espesor, y en comparación con las películas de MCD son mucho menor. Los espectros Raman de las películas de NCD corresponden a las micrografías SEM de la figura 10 y a los resultados de la tabla 3.

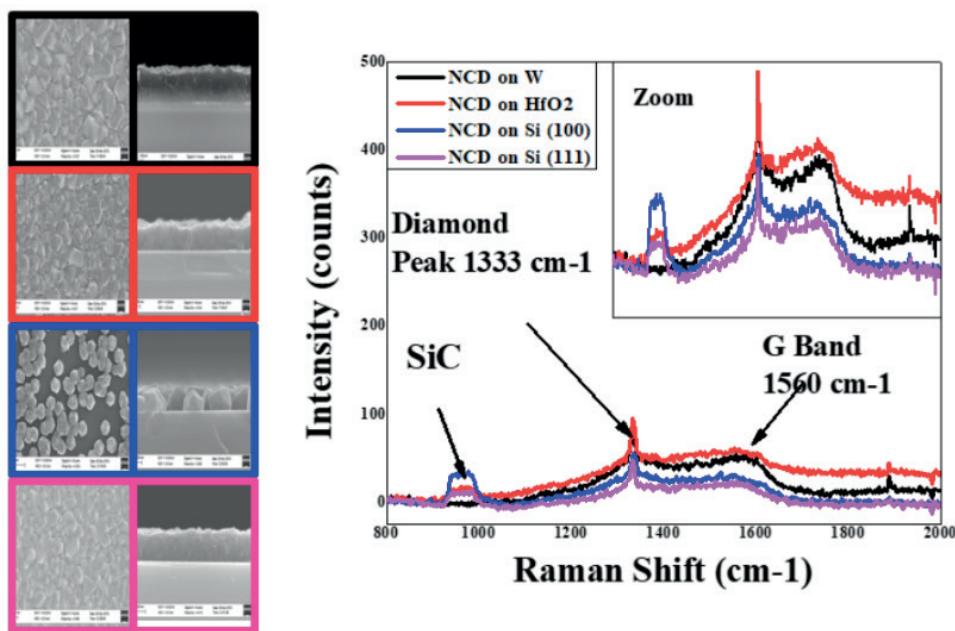


Figura 10. Micrografías SEM, a) plano visual (izquierda) y b) corte transversal (derecha) de las películas de NCD sobre W (negro), HfO_2 (rojo), Si (100) (azul) y Si (111) (rosa).

Las películas de UNCD muestran en las micrografías SEM con resultados de espesor de película del W= 117.1 nm, HfO_2 = 143.9 nm, Si (100) = 172.1 nm y para Si (111) = 172.8 nm. El crecimiento de las películas de UNCD sobre las superficies de HfO_2 y Si (100) se observaron cúmulos de granos de UNCD, para HfO_2 se llega a observar más concentración de los cúmulos que en Si (000), mientras que para W y Si (111) se aprecia una película densa y muy uniforme (F. Klauser, et.al., 2010). La señal típica del diamante en 1333 cm^{-1} no es apreciable en los espectros Raman de las películas de UNCD debido que la energía del láser es insuficiente para excitar los enlaces químicos C-C de hibridación sp^3 de las películas de UNCD, superponiéndose las señales de los enlaces C-C de hibridación sp^2 ante la señal de los enlaces químicos C-C de hibridación sp^3 . Para una caracterización óptima de los enlaces químicos C-C de hibridación sp^3 por espectroscopía Raman de las películas de UNCD, para ver la señal del diamante es recomendable analizarse con un láser con energía de excitación en el UV de 244 nm de longitud de onda.

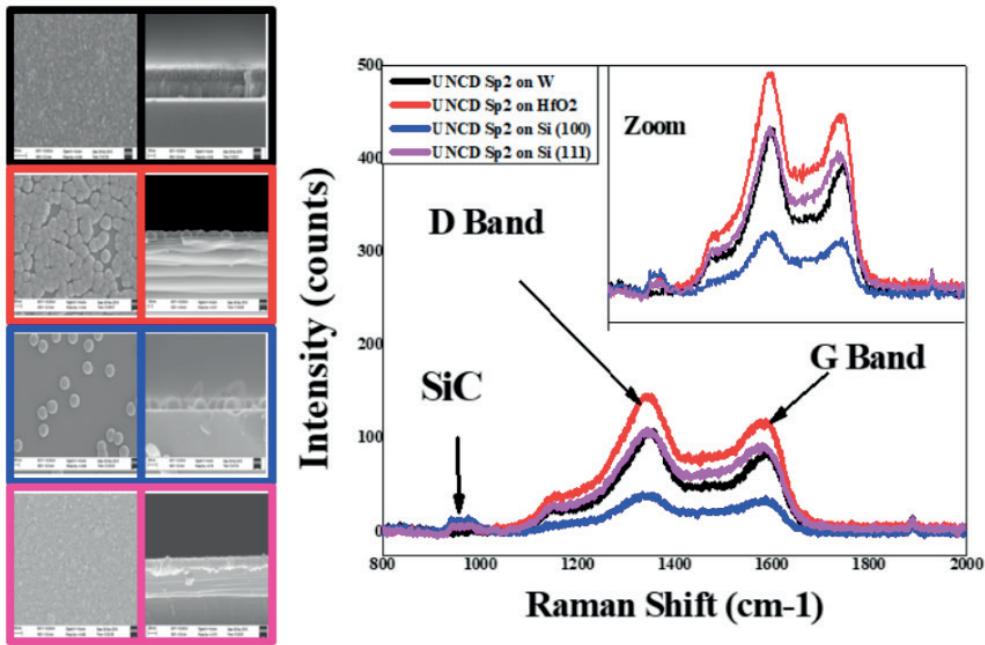


Figura 11. Micrografías SEM, a) plano visual (izquierda) y b) corte transversal (derecha) de las películas de UNCD sobre W(negro), HfO_2 (rojo), Si (100) (azul) y Si (111) (rosa).

La figura 11 muestra la diferencia entre las señales de espectroscopía Raman para las películas de MCD, NCD y UNCD sobre Si (111). El pico definido centrado a 1333 cm^{-1} se relaciona con los enlaces químicos C-C con hibridación sp^3 para las películas de MCD y NCD. La película delgada de UNCD muestra dos bandas principales, una señal a 1344 cm^{-1} correspondiente a la banda D y la otra a 1589 cm^{-1} correspondiente a la banda G que es asociada a los enlaces químicos C-C de hibridación sp^2 , al igual que la señal del Trans-Poliacetileno (T-Pa) localizados entre las fronteras de granos.

En base a los resultados obtenidos en las micrografías SEM se resumen en la tabla 3 el espesor de las películas de MCD, NCD y UNCD.

Tabla 3 Relación de resultados obtenidos según los parámetros establecidos para el crecimiento de MCD, NCD Y UNCD sobre W, HfO_2 , Si (100) y Si (111).

	W/Si		HfO_2/Si		Si (100)		Si(111)	
	Esp* (nm)	TG** (nm)	Esp (nm)	TG (nm)	Esp (nm)	TG (nm)	Esp (nm)	TG (nm)
MCD	2658	1432	1765	1323	2142	1697	1614	1336
NCD	557.43	337.25	426.5	479.8	492.3	772.7	454.3	370.6
UNCD	117.1	~3-5	143.9	~3-5	172.1	~3-5	172.8	~3-5

*Espesor (Esp)

**Tamaño de grano (TG)

En resumen, el crecimiento de las películas delgadas de MCD, NCD y UNCD sobre los sustratos de W, HfO₂, Si (100) y Si (111), se relaciona una velocidad de crecimiento mayor para las reacciones utilizadas en el crecimiento de películas de MCD y NCD para los sustratos de W y Si (100), sin embargo, sobre Si (100) se aprecia una película de NCD desuniforme con cúmulos de cristales y cristales aislados. La velocidad de reacción para el crecimiento de películas delgadas de NCD sobre HfO₂ y Si (111) es similar, también, es apreciable que la película de NCD sobre Si (111) se encuentra uniforme sobre toda la superficie. En las películas delgadas de UNCD solo se muestra una gran uniformidad sobre los sustratos de W de Si (111). Los resultados anteriores del crecimiento de las películas delgadas de MCD, NCD y UNCD sobre los distintos sustratos (ver figura 26), fueron comparados con el análisis de energía de activación con la ecuación de Arrhenius (Barboza, 2014):

$$k = Ae^{\frac{-Ea}{RT}}$$

Ecuación 1.

Donde Ea es la energía de activación, K es el espesor, R la constante de los gases, A es un factor frecuencia y T es la temperatura experimental del sustrato.

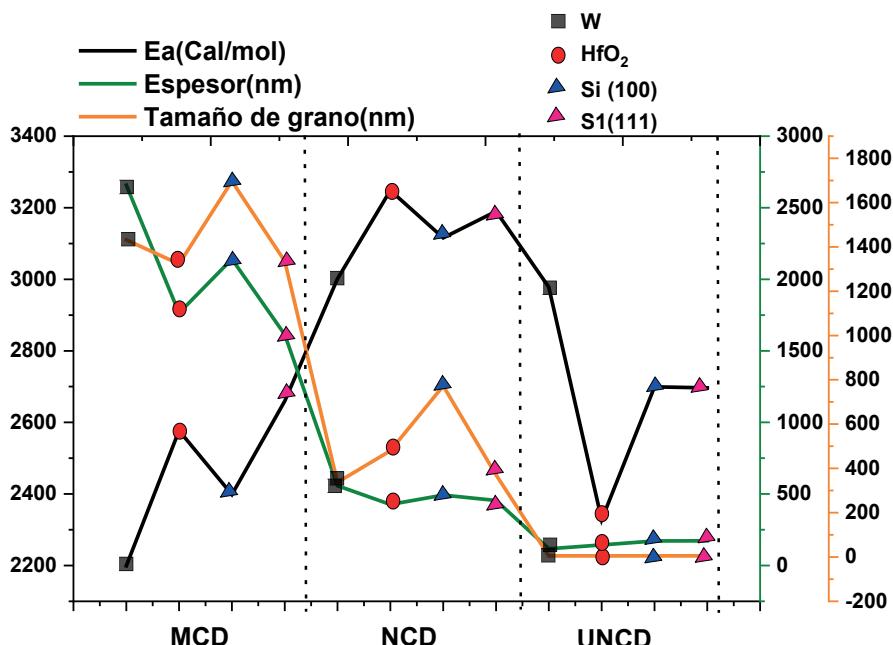


Figura 12 Análisis Comparación de energía de activación con tamaño de grano y el sustrato.

Diferencias entre películas de MCD, NCD y UNCD

En la figura 13 se muestran micrografías SEM de las películas de MCD, NCD y UNCD crecidas sobre Si (111). La columna a) corresponden al plano visual y la columna b) corresponde al plano del corte transversal. Las micrografías SEM fueron analizadas usando el software *image J*. El tamaño de grano observado para MCD es de 1 μ m y para NCD 500 nm.

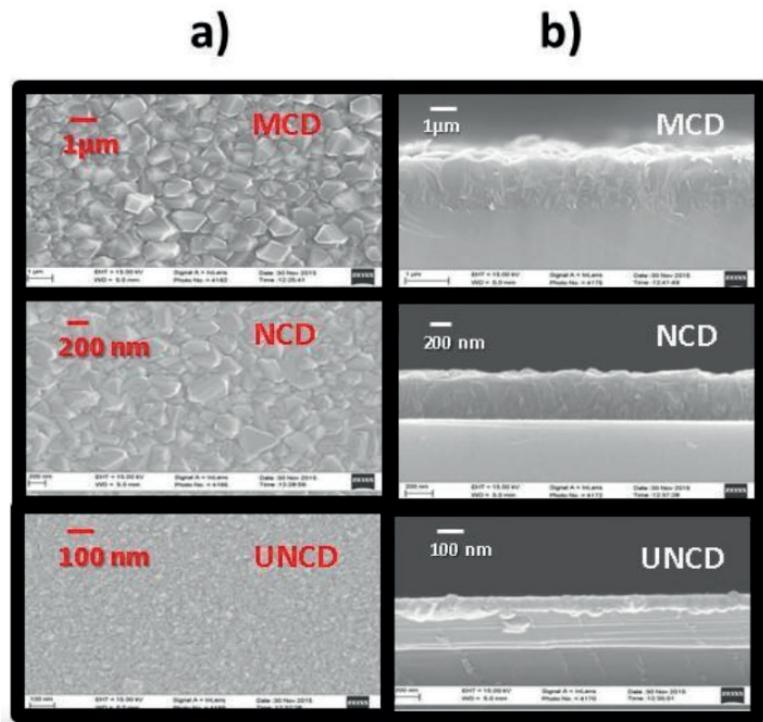


Figura 13 Micrografías SEM, a) plano visual (izquierda) y b) corte transversal (derecha) de las películas de MCD, NCD y UNCD crecidas sobre Si (111).

El tamaño de grano de las películas delgadas de UNCD fue calculada utilizando 2 modelos a partir de la deconvolución del espectro Raman y utilizando la ecuación de Debye-Sherrer, las cuales se desarrollan en el análisis Raman y XRD.

La figura 14 muestra los espectros típicos para las películas delgadas de MCD, NCD y UNCD. Las diferentes señales en los espectros Raman están indicadas en líneas cortadas verticales. El pico definido centrado a 1332 cm⁻¹ está relacionado a los enlaces químicos C-C con hibridación sp³ en el caso de MCD y NCD. La película delgada de UNCD muestra dos bandas principales, una señal a 1344 cm⁻¹ que es asociada a la banda D y la otra señal Raman a 1589 cm⁻¹ correspondiente a la banda G que es asociada a los enlaces químicos C-C de hibridación sp² enlazados entre las fronteras de granos, y también incluye la típica señal que corresponde a la presencia de moléculas T-Pa, entre las fronteras de grano.

Las intensidades de los picos a 1332 cm^{-1} , señal característica del diamante para Raman visible, se observa reducida en correlación con el tamaño de grano que va de las películas delgadas de MCD a UNCD (Ager III, et.al. 1991; K.W. Sun, et.al. 2008). El espectro Raman muestra más de tres señales. Una a 1142 cm^{-1} , correspondiente a moléculas de T-Pa, otros a 1250 cm^{-1} correspondiente al VDOS, la cual es típica en los diamantes de tamaño pequeño, y el último a 1480 cm^{-1} correspondiente a T-Pa y TaC (T. Hao, et.al. 2006). Es visible otra señal Raman que aparece entre 940 cm^{-1} a 953 cm^{-1} la cual es característica de la formación de SiC en la superficie del Si, lo cual ocurre durante el crecimiento de diamante (J.C. Burton, et.al., 1998; T.S. Perova 2010).

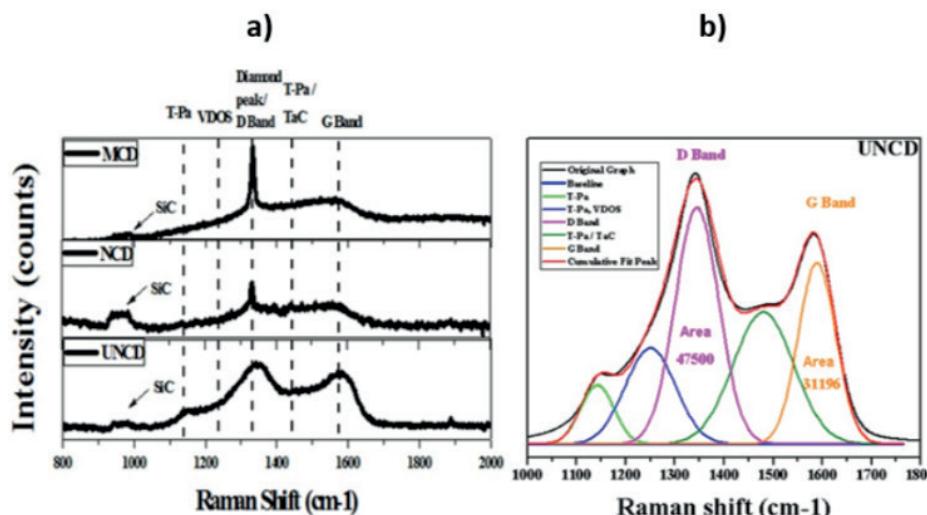


Figura 14. Se muestran espectros Raman excitados con un láser de 532 nm , a) espectros Raman de películas delgadas de MCD, NCD y UNCD crecidas sobre Si (111); b) Se muestra la deconvolución del espectro Raman de la película delgada de UNCD usando software Origin versión 9 con función Gaussian.

La deconvolución del espectro Raman muestra más de tres señales. Una a 1142 cm^{-1} , correspondiente a moléculas de T-Pa, otros a 1250 cm^{-1} correspondiente al VDOS, la cual es típica en los diamantes de tamaño pequeño, y el último a 1480 cm^{-1} correspondiente a T-Pa y carbón amorfó tetrahedral (TaC).

Con relación a las intensidades integradas de la banda D y la banda G obtenidas en la deconvolución del espectro Raman es posible determinar tamaño de grano para la película delgada de UNCD por medio de la ecuación general reportada por G. Cançado et al. 2006:

$$L_a(\text{nm}) = \frac{560}{E_l^4} \left(\frac{I_G}{I_D} \right)$$

Ecuación 2

Los valores de la tabla I_D e I_G se encuentran en la tabla 4. El tamaño de grano fue de 12 nm aproximadamente siendo calculado por este método.

Tabla 4. Parámetros obtenidos a partir de la deconvolución Raman de la película delgada de UNCD. El área de la banda D (I_D) y la banda G (I_G) obtenidas a partir de la deconvolución fueron usadas para calcular el tamaño de grano usando la ecuación 1.

	Centro	FWHM	Area Curva
T-Pa	1142	80	8999
T-Pa/ VDOS	1250	120	21999
D Band	1344	105	47500
T-Pa / TaC	1480	145	36591
G Band	1589	90	31196

En el análisis de cristalinidad por difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) se mostró el pico principal a 43.8° 2-teta, correspondiente al diamante en plano (111) el cual se observa una reducción de intensidad debido a la extrema diferencia del tamaño de grano y espesor entre las películas delgadas de MCD, NCD y UNCD. También es apreciable un pico a 75.5° 2-teta corresponde al plano (220) y el pico a 91.5° 2-teta corresponde al plano (311). En el caso de las películas delgadas de UNCD no es apreciable el plano (311) debido al tamaño de la nano-escala del grano de diamante (ver figura 15). Todos los picos fueron indexados a la carta cristalográfica PDF #06-067517 correspondiente a la red cristalina del diamante.

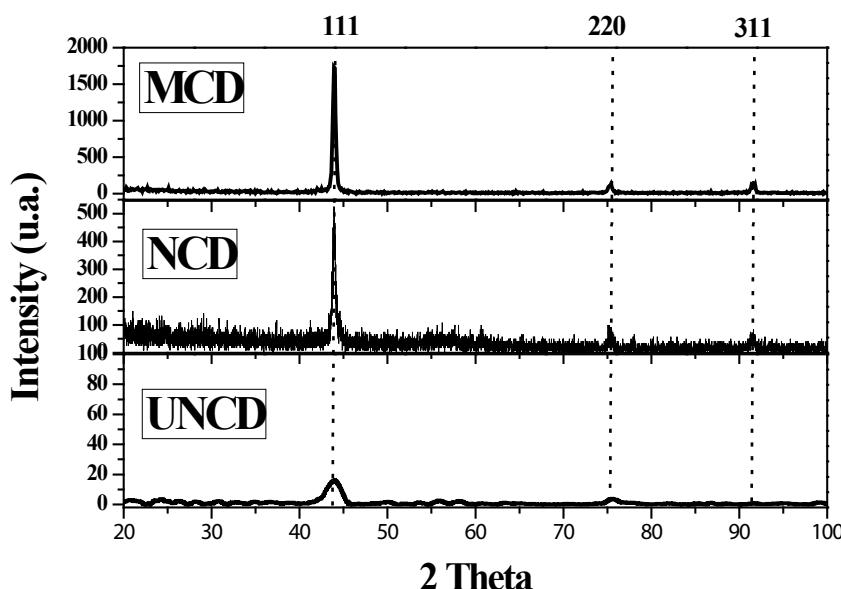


Figura 15. Resultados XRD de las películas delgadas de MCD, NCD y UNCD crecidas sobre Si (111). El pico a 43.8° 2 Teta corresponde al plano (111) del diamante. El pico a 75.2° 2Teta corresponde al plano (220) y el pico a 91.5° 2Teta corresponde al plano (311) del diamante.

El tamaño de grano para las películas delgadas de UNCD fue obtenida usando la ecuación Debye-Scherrer, ecuación 2:

$$La \text{ (nm)} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Ecuación 3

Donde La es el tamaño de grano, k es un factor de corrección (0.89), λ es la longitud de onda de la fuente de rayos-X (1.542 Å), β es el ancho a medio máximo del pico utilizado para calcular el tamaño de grano, y θ es el ángulo de difracción. Usando la reflexión del plano (111), se determinó un tamaño de grano de 8 nm, mientras que en el plano (220) indica el cálculo un tamaño de grano de 16 nm, obteniendo un tamaño medio de aproximadamente 12 nm, lo cual corrobora el resultado obtenido por la ecuación general de tamaño de grano propuesta por G. Cançado et.al. 2006 (ver tabla 5).

Tabla 5. Parámetros obtenidos usados en la ecuación 3 (Debye-Scherrer) para calcular el tamaño de grano.

Muestra	2 theta	Intensidad (I)	FHWM (β)	Tamaño de grano (nm)
UNCD	43.8	15.8	1.0	8
UNCD	75.5	3.0	0.6	16
Tamaño de grano medio				12

2. Crecimiento de películas de UNCD por HFCVD + Bias Enhance Nucleation – Bias Enhance Growth (BEN-BEG).

El proceso más común para preparar un sustrato para el crecimiento de películas delgadas de diamantes es el proceso de semillado de ND's, el cual consiste en la inserción de nanopartículas sobre la superficie del sustrato expuestas en un solvente y en un sistema de sonicación previos al crecimiento de diamante. El proceso de sembrado provee un buen proceso para el trabajo científico, sin embargo, agrega un costo adicional al proceso comercial de crecimiento de películas de diamante. El proceso BEN (Bias Enhance Nucleation) involucra establecer un campo eléctrico entre el electrodo de polarización positiva en la cámara de HFCVD o una superficie metálica conectada a tierra y otro electrodo de polarización negativa conectada al sustrato para atraer los iones cargados positivamente de un plasma producido por un acoplamiento de la energía eléctrica de la mezcla de gases, utilizada para hacer crecer las películas de diamante. El presente proceso ha sido desarrollado para HFCVD y Alcantar-Peña J.J., et al. en el 2017 describe el proceso BEN-BEG como una alternativa para sustituir el proceso de semillado de ND's acelerando átomos de carbono hasta impactarse en el sustrato incorporándose sustitucionalmente. El presente proceso describe la generación de un campo eléctrico entre los filamentos y el sustrato. En los siguientes resultados se utilizaron sustratos de W sobre Si.

El diseño experimental plantea distintos tiempos de tratamiento de nucleación (BEN) partiendo de 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 y 2.5 hrs, y dos horas más de crecimiento (BEG) de la película de UNCD bajo condiciones usuales de flujo de gas de H₂ (49%), CH₄ (2%) and Ar (49%). Ver tabla 6.

Tabla 6. Condiciones de BEN-BEG.

Tiempo de nucleación BEN (hrs)	Tiempo de crecimiento BEG (hrs)
0.5	2
1.0	2
1.5	2
2.0	2
2.5	2

Como se comentó anteriormente, el procedimiento de nucleación “BEN” se lleva a cabo fijando un campo eléctrico fijando la corriente a 1.5 A y aproximadamente 220 Volts, este procedimiento se recomienda llevarlo gradualmente con incrementos en periodos de 5 min, en a) de la figura 15 se muestra el arreglo del reactor, en b) el gráfico del comportamiento del voltaje respecto al tiempo y en c) una imagen de un experimento aplicando la técnica BEN-BEG en el cual se observa el plasma generado por el impacto de los átomos ionizados en la superficie del calefactor del sustrato.

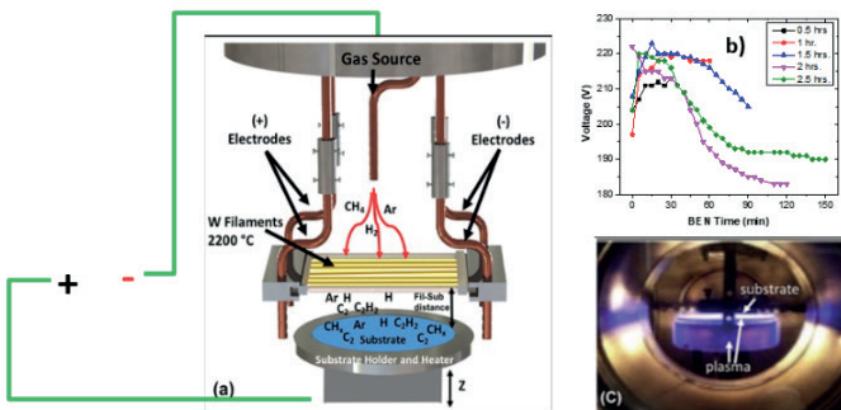


Figura 15. a) Esquema de reactor HFCVD aplicando un campo eléctrico para el proceso BEN-BEG. b) Variación del voltaje hasta 220 Volts en períodos de 5 min, a 1.5 A de corriente fija, c) Imagen interna del reactor durante la reacción por BEN-BEG.

Los siguientes resultados describen la evolución del crecimiento de películas de diamante ultranano-crystalino por proceso BEN-BEG con tiempos de nucleación desde 0.5 h, 1h, 1.5 h, 2 h y 2.5 h incluyendo para cada una un tiempo de crecimiento de 2 horas. En la figura 16 se muestran los espectros Raman y las micrografías SEM correspondientemente.

En las micrografías SEM se aprecia una clara evolución desde 0.5 h observando la presencia de pequeñas zonas de crecimiento de estructuras tipo coliflor sobre el sustrato, es claro observar que durante se aplique un mayor tiempo de nucleación aplicando el campo eléctrico “BEN”, esto aumenta la densidad de las películas de diamante. Por otro lado, los espectros Raman fueron medidos en tres puntos del sustrato de 4in en el centro (negro), la orilla (azul) y en un punto medio entre la orilla y el centro (rojo). A 0.5 h se observa la presencia de una banda ancha con un máximo en los $\sim 720 \text{ cm}^{-1}$ asociados a CW (carburo de tungsteno) actuando como sitios de nucleación para las películas de diamante, y después a partir de la hora 1 las señales comienzan a ser opacadas por las señales típicas de las películas de UNCD. También, se observa una diferencia con respecto a las intensidades, lo cual se asocia diferencias entre cantidad de material y esto mismo fue confirmado por medición por corte transversal en SEM y conforme aumenta el tiempo del tratamiento de BEN-BEG hasta 2.5 horas se observa una uniformidad en los espectros Raman, por lo que se asume que se obtiene una película con espesor más o menos uniforme.

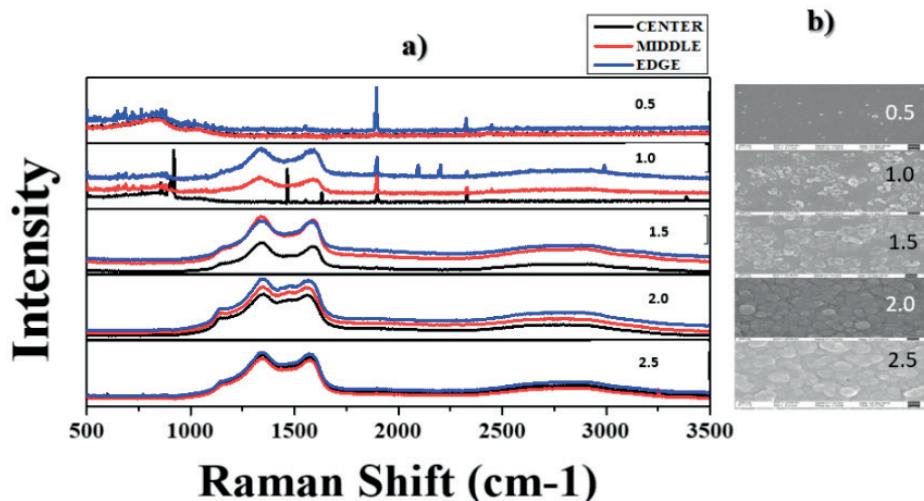


Figura 16. a) Espectroscopía Raman de la evolución en los crecimientos de películas de UNCD sobre W de 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 y 2.5 hrs; b) micrografías SEM de las muestras correspondientes a los espectros.

CONCLUSIONES

La técnica HFCVD ha sido de gran aporte para el desarrollo de tecnología de distintos tipos de materiales basados en carbono, principalmente para el crecimiento de películas de diamante. La técnica HFCVD se describe como una técnica versátil en crecimiento de películas de diamante en sus distintos tamaños anteriormente mencionados MCD, NCD y UNCD, y estas mismas han sido posible crecerse sobre distintos sustratos metálicos y no metálicos ampliando el panorama de aplicaciones en áreas como: medicina, electrónica,

mecánica, entre otras. Por otro lado, al ejecutar el proceso BEN-BEG en el reactor HFCVD es considerado con asertividad como una alternativa que permitiría mitigar gastos relevantes al proceso de sembrado de semillas como (solventes y suspensión de ND's). La técnica HFCVD es y seguirá siendo muy prometedora en investigación y desarrollo de mucha tecnología en múltiples áreas.

REFERENCIAS

- Ager III, J. W., Veirs, D. K., & Rosenblatt, G. M. (1991). Spatially resolved Raman studies of diamond films grown by chemical vapor deposition. *Physical Review B*, 43(8), 6491.
- Alcantar-Peña, J. J., de Obaldia, E., Montes-Gutierrez, J., Kang, K., Arellano-Jimenez, M. J., Ortega-Aguilar, J. E., Suchy G. P., Berman-Mendoza D., Garcia R., Yacaman M.J., Auciello, O. (2017). Fundamentals towards large area synthesis of multifunctional Ultrananoocrystalline diamond films via large area hot filament chemical vapor deposition bias enhanced nucleation/bias enhanced growth for fabrication of broad range of multifunctional devices. *Diamond and Related Materials*, 78, 1-11.
- Alcantar-Peña, J. J., Montes, J., Arellano-Jimenez, M. J., Aguilar, J. O., Berman-Mendoza, D., García, R., ... & Auciello, O. (2016). Low temperature hot filament chemical vapor deposition of Ultrananoocrystalline Diamond films with tunable sheet resistance for electronic power devices. *Diamond and Related Materials*, 69, 207-213.
- Ashfold, M. N., May, P. W., Rego, C. A., & Everitt, N. M. (1994). Thin film diamond by chemical vapour deposition methods. *Chemical Society Reviews*, 23(1), 21-30.
- Bigelow, W. C. (2017). Some Interesting Facts About Vacuum Pumps and Rate of Evacuation. *Microscopy Today*, 25(4), 28-33.
- Burton, J. C., Sun, L., Pophristic, M., Lukacs, S. J., Long, F. H., Feng, Z. C., & Ferguson, I. T. (1998). Spatial characterization of doped SiC wafers by Raman spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 84(11), 6268-6273.
- Cançado, L. G., Takai, K., Enoki, T., Endo, M., Kim, Y. A., Mizusaki, H., ... & Pimenta, M. A. (2006). General equation for the determination of the crystallite size La of nanographite by Raman spectroscopy. *Applied physics letters*, 88(16).
- Chandran, M. (2019). Synthesis, Characterization, and applications of diamond films. In *Carbon-Based Nanofillers and Their Rubber Nanocomposites* (pp. 183-224). Elsevier.
- Choy, K. L. (2003). Chemical vapour deposition of coatings. *Progress in materials science*, 48(2), 57-170.
- Frenklach, M., & Spear, K. E. (1988). Growth mechanism of vapor-deposited diamond. *Journal of Materials Research*, 3(1), 133-140.
- Fuentes-Fernandez E.M.A., Alcantar-Peña J.J., Lee G., Boulom A., Phan H., Smith B., Nguyen T., Sahoo S., Ruiz-Zepeda F., Arellano-Jimenez M.J., Gurman P., Martinez-Perez C.A., M.J. Yacaman, Katiyar R.S., and Auciello O. Synthesis and characterization of microcrystalline diamond to ultrananocrystalline diamond films via Hot Filament Chemical Vapor Deposition for scaling to large area applications, *Thin Solid Films*, 603(2016) 62.

Hao, T., Zhang, H., Shi, C., & Han, G. (2006). Nano-crystalline diamond films synthesized at low temperature and low pressure by hot filament chemical vapor deposition. *Surface and Coatings Technology*, 201(3-4), 801-806.

Hot Filament Chemical Vapor Deposition (HFCVD) System. (2021). Lugar de la publicación: <https://www.bluewavesemi.com/product/hot-filament-chemical-vapor-deposition-system/>.

Jiang, L., Chen, X., Wang, X., Xu, L., Stubhan, F., & Merkel, K. H. (1999). a-SiCx: H films deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition at low temperature used for moisture and corrosion resistant applications. *Thin Solid Films*, 352(1-2), 97-101.

Kafizas, A., Carmalt, C. J., & Parkin, I. P. (2013). CVD and precursor chemistry of transition metal nitrides. *Coordination Chemistry Reviews*, 257(13-14), 2073-2119.

Klauser, F., Steinmüller-Nethl, D., Kaindl, R., Bertel, E., & Memmel, N. (2010). Raman studies of nano- and ultra-nanocrystalline diamond films grown by hot-filament CVD. *Chemical Vapor Deposition*, 16(4-6), 127-135.

Lee, S. T., Lin, Z., & Jiang, X. (1999). CVD diamond films: nucleation and growth. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 25(4), 123-154.

Lukaszkowicz, K. (2011). Review of nanocomposite thin films and coatings deposited by PVD and CVD technology. *Nanomaterials*, 145-163.

Maharizi, M., Peleg, D., Seidman, A., & Croitoru, N. (1999). GROWTH OF AMORPHOUS DIAMOND-LIKE CARBON (DLC) FILMS. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 1(4), 65-68.

Manawi, Y. M., Ihsanullah, Samara, A., Al-Ansari, T., & Atieh, M. A. (2018). A review of carbon nanomaterials' synthesis via the chemical vapor deposition (CVD) method. *Materials*, 11(5), 822.

Mori, T., Sakurai, T., Sato, T., Shirakura, A., & Suzuki, T. (2016). Growth process of hydrogenated amorphous carbon films synthesized by atmospheric pressure plasma enhanced CVD using nitrogen and helium as a dilution gas. *Japanese journal of applied physics*, 55(4), 045503.

Munoz, R., & Gómez-Aleixandre, C. (2013). Review of CVD synthesis of graphene. *Chemical Vapor Deposition*, 19(10-11-12), 297-322.

Nemanich, R. J., Buehler, E. C., LeGrice, Y. M., Shroder, R. E., Parsons, G. N., Wang, C., Lucoysky G., & Boyce, J. B. (1989). Raman Scattering from Microcrystalline Films: Considerations of Composite Structures with Different Optical Absorption Properties. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 164, 265.

Perova, T. S., Wasyluk, J., Kukushkin, S. A., Osipov, A. V., Feoktistov, N. A., & Grudinkin, S. A. (2010). Micro-raman mapping of 3c-sic thin films grown by solid-gas phase epitaxy on si (111). *Nanoscale research letters*, 5, 1507-1511.

Products overview. (2022). Lugar de la publicación: <http://www.thindiamond.com/uncd-products/products-overview/>

Shen, P. C., Lin, Y., Wang, H., Park, J. H., Leong, W. S., Lu, A. Y., Palacios, T. & Kong, J. (2018). CVD technology for 2-D materials. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 65(10), 4040-4052.

Sommer, M., & Smith, F. W. (1990). Activity of tungsten and rhenium filaments in CH₄/H₂ and C₂H₂/H₂ mixtures: Importance for diamond CVD. *Journal of materials research*, 5, 2433-2440.

Spherical Chambers. (2022). Lugar de la publicación: https://www.lesker.com/newweb/chambers/std_sphericalchamber.cfm.

Sun, K. W., Wang, J. Y., & Ko, T. Y. (2008). Raman spectroscopy of single nanodiamond: Phonon-confinement effects. *Applied Physics Letters*, 92(15).

Terranova, M. L., Sessa, V., & Rossi, M. (2006). The world of carbon nanotubes: an overview of CVD growth methodologies. *Chemical Vapor Deposition*, 12(6), 315-325.

Tsutsumoto, T. (1998). Improvement of Ta filament for diamond CVD. *Thin Solid Films*, 317(1-2), 371-375.

Venkataraman, A., Amadi, E. V., Chen, Y., & Papadopoulos, C. (2019). Carbon nanotube assembly and integration for applications. *Nanoscale research letters*, 14, 1-47.

Vispute, R.D. (2023). Hot Filament CVD System. In: <https://www.bluelawesemi.com/film-deposition-equipment-manufacturer-products-and-services/hot-filament-cvd-system>

Wang, C. S., Tong, G. H., Chen, H. C., Shih, W. C., & Lin, I. N. (2010). Effect of N₂ addition in Ar plasma on the development of microstructure of ultra-nanocrystalline diamond films. *Diamond and related materials*, 19(2-3), 147-152.

Weston, G. F. (1984). Developments in high-vacuum pumps. *Physics in Technology*, 15(1), 37.

Yang, B., Gao, L., Xue, M., Wang, H., Hou, Y., Luo, Y., ... & Xie, Y. (2021). Experimental and simulation research on the preparation of carbon nano-materials by chemical vapor deposition. *Materials*, 14(23), 7356.

Zhai, Z., Shen, H., Chen, J., & Sun, L. (2018). Hydrogen influence on the properties of amorphous carbon films for transparent conductive electrode by HFCVD. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29, 14277-14284.

Zhai, Z., Shen, H., Chen, J., Jiang, Y., & Tang, Q. (2017). Investigation of substrate temperature and cooling method on the properties of amorphous carbon films by hot-filament CVD with acetylene. *Carbon*, 117, 322-330.

CAPÍTULO 4

TÉCNICA DE DEPÓSITO POR VAPOR QUÍMICO ASISTIDO POR PLASMA DE MICROONDAS (MPCVD)

Fecha de aceptación: 02/05/2025

Pablo Alfonso Tirado Cantú

Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial. Av. Playa, Av. Pie de la Cuesta No. 702, Desarrollo San Pablo, 76125 Santiago Querétaro, Qro.

Department of Materials Science and Engineering, University of Texas at Dallas, Richardson, TX 75080, USA

MPCVD: un generador de microondas, una cámara de reacción de vacío, gases precursores como metano e hidrógeno, y un sustrato sobre el que se deposita el material. El plasma de microondas se genera aplicando energía de microondas a los gases precursores, creando un estado altamente ionizado que permite que las especies químicas reaccionen más fácilmente en la superficie del sustrato.

Se destacan los beneficios del uso de MPCVD, como la capacidad para controlar el tamaño de grano y la pureza del material depositado mediante la regulación de parámetros de proceso como la potencia de microondas, la presión en la cámara, y la composición de los gases. Esto es particularmente importante para aplicaciones en las que las propiedades del material, como la conductividad térmica y la dureza, dependen del tamaño de grano y la estructura cristalina.

El capítulo explora varios ejemplos de materiales que se pueden sintetizar utilizando MPCVD, con un enfoque particular en las películas de diamante

RESUMEN

El capítulo tres analiza la técnica de Depósito por Vapor Químico Asistido por Plasma de Microondas (MPCVD, por sus siglas en inglés), que es fundamental para la síntesis de películas delgadas de materiales como el diamante policristalino. MPCVD utiliza un generador de microondas para crear un plasma que disocia los gases precursores, facilitando el crecimiento de la película delgada en la superficie del sustrato. Este proceso es especialmente útil para depositar materiales que requieren una gran energía de activación o que son sensibles a la temperatura.

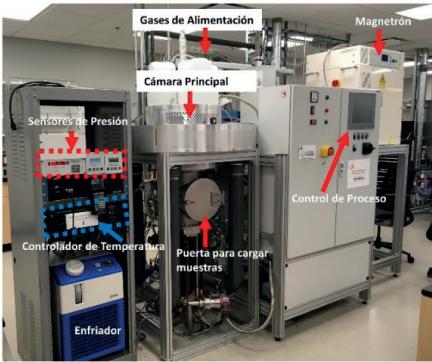
El capítulo comienza describiendo los componentes básicos de un sistema

policristalino. Se explica cómo las condiciones de proceso pueden ajustarse para producir películas de diamante con diferentes tamaños de grano, desde microcristalinos hasta nanocristalinos, y cómo estas variaciones afectan las propiedades mecánicas, térmicas y electrónicas del material. También se discuten otras aplicaciones de MPCVD, como la síntesis de nanotubos de carbono y otros materiales de carbono avanzados.

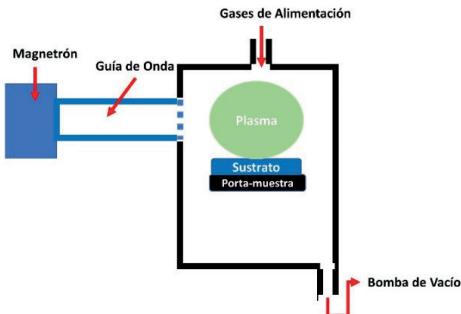
Además, se abordan las ventajas y desventajas de la técnica MPCVD. Las ventajas incluyen la capacidad de producir materiales de alta pureza con propiedades controladas, así como la flexibilidad para ajustar las condiciones de proceso para diferentes aplicaciones. Sin embargo, también se mencionan desafíos como el alto costo del equipo y la necesidad de un control preciso de los parámetros de proceso para evitar la formación de defectos.

INTRODUCCIÓN

La técnica de vapor químico asistido por plasma de microondas (MPCVD, por sus siglas en inglés) es otra variante de la técnica de CVD creada en 1983 en Japón por el grupo del Dr. Yoichiro Sato con el objetivo de crecer películas delgadas de diamante (Kamo, et.al. 1983; Ferro, 2002). En el capítulo anterior se había descrito la técnica HFCVD, en la cual se utilizan un arreglo de resistencias de W que ayuda a romper los gases precursores (CH_4 , H_2 , Ar) en distintos radicales (CH_3 , CH_2 , CH, C_2 , H, Ar^+). En el presente capítulo se describirá la técnica de MPCVD la cual utiliza un generador de microondas (magnetrón) con el objetivo de disociar los gases precursores creando una nube de radicales que inducirán la nucleación en la superficie del sustrato formando la película de diamante (Ferro, 2002). Un reactor MPCVD consta típicamente de una cámara de reacción sometida a presiones bajas (presiones subatmosféricas), un generador de microondas (magnetrón), un porta-sustratos con fuente de calor y control de temperatura, sistemas de control de flujo de gases de alimentación y sistema de vacío. La frecuencia de microondas más común utilizada en reactores MPCVD es de 2.45 GHz, sin embargo, recientemente se han empezado a fabricar reactores con frecuencia de 915 MHz ya que una frecuencia menor permite la construcción de reactores más grandes. Las velocidades de crecimiento con la técnica de MPCVD oscilan entre 0.1-10 $\mu\text{/h}$, y se ha reportado crecimiento de películas de diamante por medio de esta técnica en obleas de hasta 20 cm de diámetro (Ferro, 2002). La Figura 1 muestra una imagen y un esquema de un reactor MPCVD marca IPLAS de frecuencia de 915 MHz con capacidad para obleas de 20 cm de diámetro, ubicado en el Laboratorio del Dr. Auciello en la Universidad de Texas en Dallas (UTD).



(a)



(b)

Figura 1. a) Imagen de un reactor MPCVD marca IPLAS ubicado en la Universidad de Texas en Dallas con capacidad para crecer películas de diamante en obleas de hasta 20 cm de diámetro y b) esquema general del reactor MPCVD

MECANISMO DE CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DE DIAMANTE

Para mecanismo en el crecimiento de diamante micro- ($\geq 1 \mu\text{m}$, MCD) y nanocristalino (10-100 nm, NCD) por la técnica de MPCVD obedece al mismo mecanismo que se usa en la técnica HFCVD utilizando una mezcla de metano diluido en hidrógeno (CH_4 1-2%, H_2 98-99%). Los gases percusores previamente mencionados son disociados en radicales libres CH_x ($x=3, 2, 1, 0$) y H^+ por medio de impactos de los gases percusores con electrones libres en el caso de la técnica de MPCVD. Las especies reactivas se difunden a la superficie del sustrato formando una película de carbono (diamante bajo las condiciones apropiadas). La presencia de hidrógeno atómico es crítica durante el crecimiento de películas de diamante, ya que el hidrógeno atómico (H^+) permite la abstracción de átomos de hidrógeno de las moléculas de metano (CH_4), formando radicales metilos (CH_3) los cuales se asociarán a una partícula de diamante presente en el sustrato (semilla) permitiendo el crecimiento de películas de diamante (Ferro, 2002). Otro papel fundamental que juega el hidrógeno atómico durante el crecimiento de diamante es que el hidrógeno atómico erosiona preferencialmente el grafito depositado en el sustrato. Angus et. al. (1968), realizaron un tratamiento térmico con hidrógeno atómico post crecimiento de una muestra de diamante con grafito a 1033 °C, 50 atm por 7 horas y encontraron que después del tratamiento se erosionó el 99.90% del grafito y el 0.22% del diamante en la muestra, en relación con estos resultados se deriva el uso de altos porcentajes de hidrógeno en relación con el metano (CH_4 1-2%, H_2 98-99%) (Angus, et.al., 1968). La Figura 2 muestra el esquema del mecanismo general del crecimiento de películas de diamante.

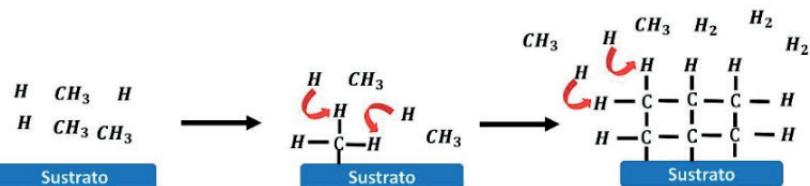


Figura 2. Mecanismo de Crecimiento de Películas de Diamante.

El diamante ultra-nanocristalino (UNCD) es una película de diamante policristalina con tamaños de grano de 2-5 nm, convirtiéndola en la película de diamante con el tamaño de grano más pequeño hasta la fecha. El UNCD fue descubierto en Argonne National Laboratories por el grupo del Dr. Auciello, y fue crecido por medio de la técnica de MPCVD utilizando una atmósfera rica en argón con concentraciones bajas de metano como fuente de carbono (Ar 99%, CH₄ 1%). Esta composición de gases de alimentación permite formar radicales C₂ en el plasma los cuales tienen una alta rapidez de nucleación debido a su baja energía de nucleación (6 kJ/mol), permitiendo formar cristales de diamante en el rango de 2-5 nm (Auciello and Sumant, 2010). El pequeño tamaño de grano del UNCD permite recubrir conformalmente estructuras tridimensionales en la escala micro, mientras que conserva las propiedades principales del diamante como su dureza extrema, el coeficiente de fricción más bajo conocido (0.02), resistencia al ataque químico de la mayoría de los ácidos y bases y alta biocompatibilidad (Auciello, et.al. 2014; Auciello, 2017; Sumant 2005).

El crecimiento de UNCD se realiza por medio de las técnicas de MPCVD y HFCVD (depósito por vapor químico por medio de filamentos calientes, por sus siglas en inglés), utilizando una mezcla de metano (CH₄), argón (Ar) e hidrógeno (H₂) bajo las condiciones apropiadas de presión, temperatura de sustrato y potencia de microondas generando un plasma rico en radicales C₂ los cuales forman las películas de UNCD al adherirse al sustrato. El mecanismo con el que se forman los radicales C₂ dentro del plasma creado está dado por las ecuaciones (1) y (2) (Auciello and Sumant, 2010).

SELECCIÓN DE SUSTRADOS PARA EL CRECIMIENTO DE DIAMANTE

Un punto importante para tomar en cuenta es la selección del sustrato para crecer películas de diamante. Primeramente, el sustrato debe tener un punto de fusión debajo de la temperatura de trabajo a la que se encontrará expuesta el sustrato (~700°C) (Ferro, 2002). Auciello y Sumant (2010) lograron bajar la temperatura de crecimiento de las películas de UNCD entre 350-400°C, esto es una ventaja que permite el crecimiento de películas de UNCD en una mayor variedad de sustratos. Otros factores críticos por considerar para la selección de sustratos durante el crecimiento de diamante son el coeficiente de expansión térmica, la estabilidad química del sustrato y la capacidad del sustrato para formar

carburos. El coeficiente de dilatación térmica es importante ya que determina la adherencia del diamante en el sustrato, debido a que sustrato tiende a contraerse al enfriarse desde la temperatura de crecimiento (~700°C) hasta temperatura ambiente al finalizar el proceso de crecimiento, mientras que debido al bajo coeficiente de dilatación térmica del diamante, la película no experimentará contracción significativa durante el enfriamiento por lo que seleccionar un sustrato con un coeficiente de dilatación térmica demasiado alto podría resultar en desprendimiento de la película de diamante. La estabilidad química del sustrato es importante ya que el sustrato no debe de experimentar corrosión química o alguna reacción negativa con los gases percusores (Ar , CH_4 , H_2) durante el crecimiento, y finalmente es importante que el sustrato pueda formar carburos ya que la capa intermedia de carburo que se tiende a formar durante el crecimiento de diamante facilita la adhesión y nucleación de la película (Ferro, 2002). Recientemente se demostró por el grupo del Dr. Auciello el crecimiento de películas de diamante policristalino desde MCD, NCD y UNCD sobre Óxido de Hafnio (HfO_2), este logro permitirá la fabricación de dispositivos electrónicos a base de diamante policristalino, el HfO_2 es depositado por la técnica Atomic Layer Deposition (ALD, por sus siglas en inglés) la cual será descrita en el próximo capítulo, esta capa del HfO_2 es de aproximadamente ~40 nm de espesor, por lo cual es posible depositar en distintos sustratos y con ello ser utilizado como un buffer que permita el crecimiento de películas de diamante sobre sustratos donde normalmente no sería posible crecer como acero inoxidable, la capa de HfO_2 se utiliza como capa intermedia para el crecimiento de la película de diamante (Alcantar-Peña, 2016). La Tabla 1 muestra una lista de sustratos comunes e indica cuales son aptos para crecer películas de diamante.

Tabla 1. Viabilidad de crecimiento de películas de diamante sobre distintos sustratos (Ferro, 2002).

Sustrato	¿Apto para crecer diamante?	Explicación
Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Ga, In, Tl, grafito, Ge, Sn, Pb	No	Estos sustratos no pueden formar carburos, sin dicha capa intermedia el diamante no se puede adherir apropiadamente. En el caso del grafito, la presencia de hidrógeno atómico durante el crecimiento erosionaría el sustrato.
Fe, Ru, Os, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt	No	La alta solubilidad de carbono en estos sustratos impide que los átomos de carbono nucleen en la superficie formando la película de diamante.
Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Y, Al, B, Si	Si	Todos estos sustratos forman carburos, permitiendo la nucleación de diamante en la interfase de carburo.

NUCLEACIÓN DEL SUSTRATO

Un elemento importante para que pueda crecer una película de diamante son las especies reactivas (CH_3 , CH_2 , CH , C_2) generadas en el plasma, las cuales interactuarán con la superficie del sustrato permitiendo la construcción de estructuras tetraédricas tipo sp^3 . Al utilizar diamante como sustrato no es necesario ningún tratamiento previo ya que la misma estructura de diamante en la superficie actúa como centros de nucleación. Sin embargo, al crecer una película de diamante sobre un sustrato distinto es necesario realizar algún tratamiento previo para inducir centros de nucleación (partículas de diamante y defectos) sobre los cuales pueda crecer la película de diamante. Esto se puede lograr puliendo mecánicamente el sustrato con polvo de diamante o realizando un baño ultrasónico con una suspensión de nano partículas de diamante en el sustrato (semillado) con el objetivo de adherir partículas de diamante en la superficie del sustrato (Ferro, 2002). Otro método alterno para nuclear la superficie del sustrato consta del proceso de nucleación inducida por polarización (BEN, por sus siglas en inglés), en donde se somete el sustrato a un voltaje negativo en presencia de los gases percusores por un tiempo determinado con el objetivo de que los iones formados por el plasma (H^+ , Ar^+ , CH_3^+) impacten la superficie del sustrato generando defectos sobre los cuales puede nuclear la película de diamante. Esta técnica tiene la ventaja de que permite eliminar la necesidad de realizar el semillado húmedo en el sustrato previo al crecimiento de diamante lo cual podría reducir los costos de crecimiento, y además permitiría nucleares estructuras tridimensionales, puntas de emisión de campos y materiales porosos que podrían dañarse con el baño ultrasónico. La desventaja de este método es que solo es posible aplicarlo en superficies conductoras. El grupo del Dr. Auciello ha tenido buenos resultados utilizando la técnica de BEN para crecer diamante ultra nano cristalino (UNCD) sobre tungsteno, obteniendo películas muy densas en un diámetro de 10 cm (Alcantar-Peña, et.al., 2017).

EFFECTO DE LA COMPOSICIÓN DE GASES PERCUSORES, PRESIÓN Y POTENCIA DE MICROONDAS SOBRE LA RAPIDEZ DE CRECIMIENTO Y TAMAÑO DE GRANO EN LAS PELÍCULAS DE DIAMANTE POLICRISTALINO

Metodología Experimental

Se realizó un estudio detallado para optimizar la rapidez de crecimiento y modular el tamaño de grano de las películas de diamante crecidas por medio de la técnica de MPCVD, variando la presión, composición de los gases percusores y potencia de microondas. El estudio se realizó en los laboratorios del Dr. Auciello en la Universidad de Texas en Dallas (UTD, por sus siglas en inglés), utilizando un reactor MPCVD marca IPLAS de 915 MHz con capacidad para obleas de hasta 20 cm de diámetro (ver Figura 1). Los depósitos de películas de diamante se hicieron sobre sustratos de silicio (1 0 0) los cuales fueron semillados previamente por medio de un baño ultrasónico en una suspensión de partículas

de diamante/metanol con el objetivo de crear centros de nucleación en la superficie donde puedan crecer las películas de diamante. En todas las series experimentales realizadas en este estudio se mantuvieron fijos los siguientes parámetros: la concentración de metano (CH_4), tiempo de crecimiento y temperatura del sustrato. Los valores de estos parámetros se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Parámetros Fijos en el Estudio

Concentración de metano (CH_4)	2%
Temperatura del sustrato	700°C
Tiempo de crecimiento	2h

En este estudio se realizaron cuatro series experimentales distintas con el objetivo obtener recetas con una velocidad de crecimiento óptima para todo el rango de tamaño de grano (desde 2-5 nm hasta $\sim 1\mu\text{m}$) de diamante policristalino. Las descripciones de las series experimentales son las siguientes:

1. Serie experimental 1: se varió la concentración de argón (Ar) e hidrógeno (H_2) durante el crecimiento manteniendo la presión a 20 mbar y la potencia de microondas a 1900 W.
2. Serie experimental 2: se varió la presión durante el crecimiento manteniendo la composición de gases percusores y la potencia de microondas fijos.
3. Serie experimental 3: se volvió a variar la concentración de argón (Ar) e hidrógeno (H_2) durante el crecimiento, pero la presión se mantuvo a 60 mbar.
4. Serie experimental 4: se varió la potencia de microondas manteniendo la composición de gases percusores y la presión fija.

La Tabla 3 muestra los parámetros utilizados en cada serie experimental. Posteriormente las películas fueron caracterizadas por medio de espectroscopía Raman (Thermo DXR Raman con haz láser de longitud de onda de 532 nm), difracción de rayos-X (XRD por sus siglas en inglés, Rigaku Ultima III, radiación $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$, 1.542 Å) y microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas in inglés, ZEISS SUPRA-40). Las caracterizaciones de Raman y XRD se realizaron para determinar la presencia de diamante, estructuras en la frontera de granos, cristalinidad y orientación preferencial en las películas. Mientras que las micrografías de SEM muestran la morfología (vista frontal) y espesor (sección transversal) de las películas de diamante.

Tabla 3 Condiciones de Crecimiento en Cada Serie Experimental Realizada en el Estudio.

Serie Experimental	Ar/CH ₄ /H ₂	Presión (mbar)	Potencia de Microondas (W)
1	0%/2%/98%	20	1900
	25%/2%/73%		
	37%/2%/61%		
	49%/2%/49%		
	73%/2%/25%		
	86%/2%/12%		
2	0%/2%/98%	20	1900
		40	
		60	
		80	
	0%/2%/98%	60	1900
3	25%/2%/73%		
	86%/2%/12%		
	98%/2%/0%		
4	0%/2%/98%	60	1900
			2200
			2500

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Serie experimental 1 variando porcentajes de flujos entre H₂ y Ar, con CH₄ y presión constante (20 mbar)

En la serie experimental 1 se establecieron diferentes porcentajes del flujo de argón (Ar, desde 0% hasta 86%) e hidrógeno (H₂, desde 98% hasta 0%) manteniendo constante la concentración de metano (CH₄) a 2%, la presión a 20 mbar, la potencia de microondas a 1900 W y un tiempo de crecimiento de 2 horas durante los depósitos de diamante (ver Tabla 3) con el objetivo de observar el efecto de las concentraciones de hidrógeno y argón en la velocidad de crecimiento y tamaño de grano en las películas de diamante. En la Figura 3 se observan a) los espectros Raman de las películas de diamante policristalino crecidas a distintas composiciones de los gases percusores, b) un difractograma de XRD de la película de diamante crecida con una composición de Ar 0%, CH₄ 2%, H₂ 98%.

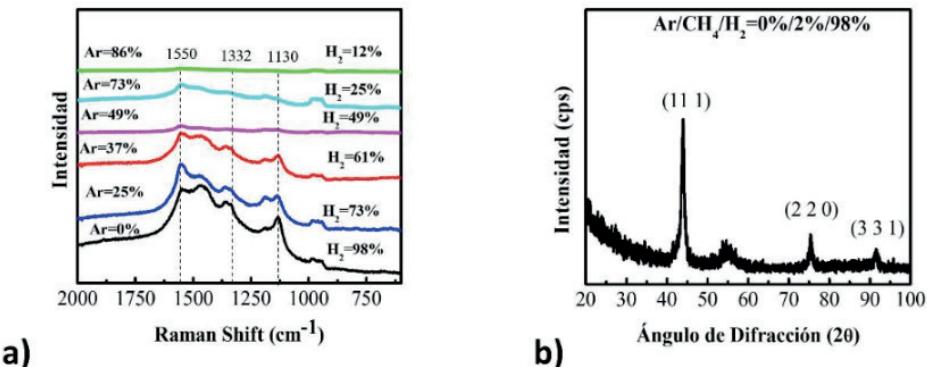


Figura 3. a) Espectros Raman, b) difracto grama de las películas de diamante crecidas a distintas composiciones de gases percusores a 20 mbar.

En los espectros Raman se pueden observar las bandas características de las películas de UNCD. En los espectros Raman, a partir de las películas crecidas con un porcentaje de hidrógeno (H₂) en el rango de 61-98%, se observan las señales típicas de la banda D (1550 cm^{-1}) atribuida al carbono sp², la banda G (1350 cm^{-1}) atribuida al desorden indujo carbono sp², las bandas de 1450 cm^{-1} y 1130 cm^{-1} ambas atribuidas a modos de vibración C=C y C-H en trans-poliacetileno (TPA) respectivamente (Filik, 2005; Fuentes-Fernández, et.al., 2016). Todas estas bandas se deben a las señales de la frontera de grano en las películas UNCD debido a que la señal Raman de los pequeños granos de diamante (2-5 nm) en el UNCD es opacada fácilmente por la señal de las estructuras tipo sp² localizadas en la frontera de grano para el análisis con una longitud de onda de 598 nm debido al efecto de resonancia Raman (Birrell, et.al. 2005; Fuentes-Fernández, et.al., 2016). Para las películas crecidas con una concentración de hidrógeno (H₂) menor o igual a 25% se observó muy poco crecimiento confirmado por una señal muy débil de Raman, indicando que la velocidad de crecimiento de diamante es muy lenta en ese rango de concentraciones de hidrógeno y argón a la presión de 20 mbar. En las películas de diamante policristalino crecidas con altas concentraciones de hidrógeno (61-98%) se esperaría obtener tamaños de grano relativamente grandes (50 nm-1 μm) de acuerdo con lo reportado en la literatura, por lo que el espectro Raman esperado en estas películas debería de mostrar un pico prominente en 1332 cm^{-1} el cual es característico del diamante (Fuentes-Fernández, et.al., 2016; Alcantar-Peña, et.al., 2016), la ausencia de este pico indica que el tamaño de grano de las películas es muy pequeño lo cual se puede deber a una velocidad de crecimiento lenta ya que el tamaño de grano crece conforme aumenta el espesor de la película (Fuentes-Fernández, et.al., 2016).

Las películas fueron caracterizadas por XRD (Figura 3b)) para determinar su cristalinidad y tamaño de grano de acuerdo con la ecuación 3 de Scherrer-Debye (Cullity,

1957) vista en el capítulo anterior. La película crecida con una composición de 98% H₂ y 2% CH₄ fue la única que mostró señal de XRD indicando que el espesor de las demás películas es muy delgado para poder ser caracterizadas por XRD. El difractograma de la película de diamante crecida con una composición de 98% H₂, 2% CH₄ muestra los picos característicos del diamante en 43.9° (1 1 1), 75.4° (2 2 0) y 91.7° (3 3 1) indicando que la película es en su mayoría de carbono sp³ (Downs, et.al., 1993). El tamaño de grano estimado aplicando la ecuación de Scherrer-Debye sobre el pico más prominente (1 1 1) es de 14 nm.

Serie experimental 2 variando de la presión de 20-80mbar.

En la serie experimental 2 se buscó analizar la velocidad de crecimiento de las películas de UNCD, para ello se realizaron unas series de experimentos manteniendo la presión en la cámara durante el crecimiento a 20 mbar, 40 mbar, 60 mbar y 80 mbar, se mantuvo fijo el porcentaje de los gases percusores a 98% H₂, 2% CH₄, la potencia de microondas a 1900 W y un tiempo de crecimiento de 2 horas (ver Tabla 3). En la Figura 4 se muestran a) los espectros Raman, b) difractogramas, de las películas de diamante policristalino crecidas a distintas presiones.

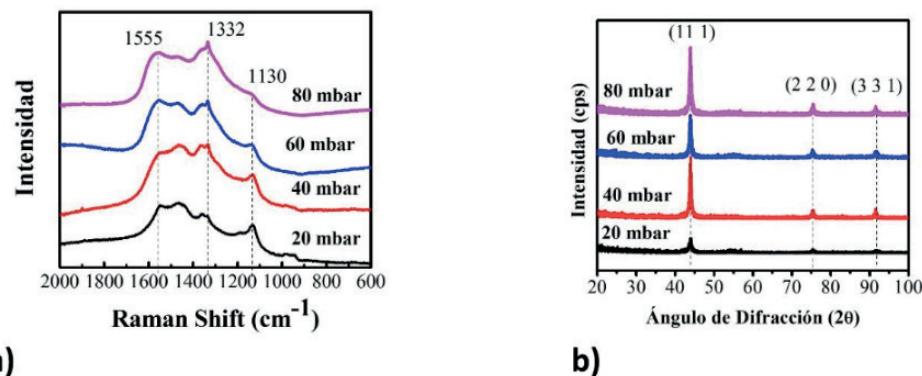


Figura 4. a) Espectros Raman, b) difractogramas de las películas de diamante policristalino crecidas en el rango de presión de 20-80 mbar con una composición de gases percusores de H₂ 98%, CH₄ 2%.

Los espectros Raman de las películas crecidas a 20 y 40 mbar muestra las bandas típicas del UNCD discutidas anteriormente indicando que el tamaño de grano de estas películas está cerca del rango de 2-10 nm (Birrell, et.al., 2005). Mientras que en los espectros Raman de las películas crecidas a 60 y 80 mbar además de las bandas discutidas anteriormente aparece un pico en 1332 cm^{-1} atribuido a carbono tipo sp³ (Filik, 2005; Fuentes-Fernandez, et.al., 2016) indicando que el tamaño de grano aumentó significativamente en las películas crecidas a esas presiones. En los difractogramas mostrados en la Figura 4 b) se observan únicamente los picos atribuidos al diamante discutidos anteriormente, indicando que no

se formó grafito en ninguna de las películas crecidas. También se observa que aumentó la intensidad de los picos al aumentar la presión indicando que aumentó el espesor y tamaño de grano de las películas al aumentar la presión. Se tomaron micrografías SEM de vista frontal y sección transversal de las películas crecidas a distintas presiones (Figura 5) con el objetivo de determinar la morfología y espesor de las películas de diamante.

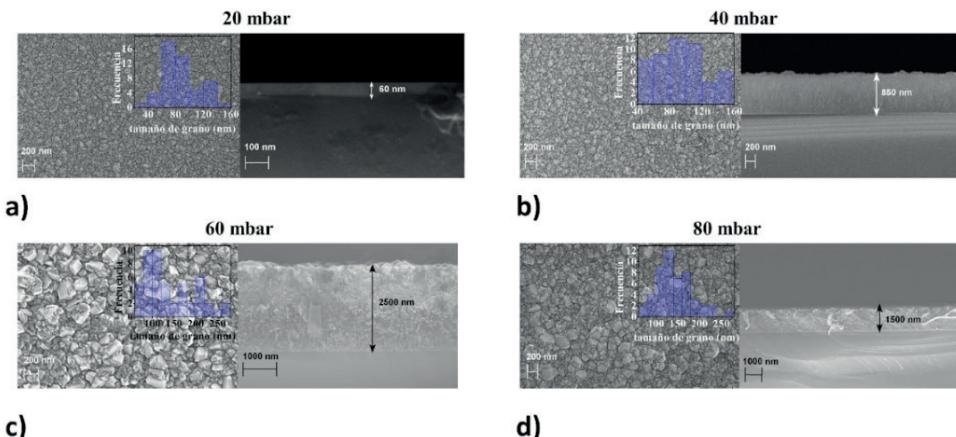


Figura 5. Micrografías SEM de vista frontal y sección transversal de las películas de diamante policristalino crecidas a a) 20, b) 40, c) 60, d) 80 mbar.

En las micrografías de SEM mostradas en la Figura 5 se observa que la morfología de las películas pasa de consistir en una superficie lisa con muchos aglomerados para las películas crecidas a 20 y 40 mbar a una superficie rugosa con tamaño de grano en el orden de cientos de nanómetros para las películas crecidas a 60 y 80 mbar, indicando que el tamaño de grano está aumentando con la presión. Las rapideces de depósito de las películas se estimaron dividiendo el espesor medido con sección transversal de SEM entre el tiempo de depósito (2 horas para todas las películas) y se muestra que la velocidad de crecimiento aumenta rápidamente con la presión en el rango de 20-60 mbar obteniendo con 30nm/h y 1250 nm/h respectivamente, para el caso de la película crecida a 80 mbar la velocidad de crecimiento baja a 750 nm/h, lo cual se puede deber a pérdidas de uniformidad en la película ya que se observó que se reducía el área del plasma al aumentar la presión y a 80 mbar no se alcanzó a cubrir por completo el sustrato. Los tamaños de grano y rapideces de crecimiento obtenidas para cada una de las películas se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Tamaño de Grano y Rapidez de Crecimiento de las Películas de Diamante Crecidas a Distintas presiones.

Presión (mbar)	Tamaño de Grano (nm)	Rapidez de Crecimiento (nm/h)
20	14*	30
40	14*	425
60	220-232	1250
80	190-240	750

*El tamaño de grano fue calculado aplicando la ecuación de Scherrer-Debye a los datos de XRD.

En base a estos resultados, se determinó que la presión óptima para trabajar el sistema MPCVD utilizado es de 60 mbar obteniendo una velocidad de crecimiento máxima de 1250 nm/h y un tamaño de grano en el orden de cientos de nanómetros el cual es esperado para la composición de gases percusores utilizados (98% H₂, 2% CH₄) en base a lo reportado en la literatura a composiciones similares¹¹. Una vez determinada la presión de trabajo óptima (60 mbar), se procedió con volver a variar la composición de gases percusores a 60 mbar (serie experimental 3) con el objetivo de observar el efecto del tamaño de grano con las concentraciones de argón (Ar) e hidrógeno (H₂) y poder obtener recetas para crecer películas de diamante policristalino con distintos tamaños de granos a una buena rapidez de depósito (alrededor de cientos de nanómetros por hora).

Serie experimental 3 variando porcentajes de flujos entre H₂ y Ar, con CH₄ y presión constante (60 mbar)

En la serie experimental 3 se establecieron diferentes porcentajes del flujo de argón (Ar, desde 0% hasta 86%) e hidrógeno (H₂, desde 98% hasta 0%) manteniendo constante la concentración de metano (CH₄) a 2%, la presión a 60 mbar, la potencia de microondas a 1900 W y un tiempo de crecimiento de 2 horas durante los depósitos de diamante (ver Tabla 3) con el objetivo de observar el efecto de las concentraciones de hidrógeno y argón en la velocidad de crecimiento y tamaño de grano en las películas de diamante. En la Figura 6 se observan los resultados de a) los espectros Raman y b) difractogramas de las películas de diamante policristalino crecidas a distintas composiciones de los gases percusores.

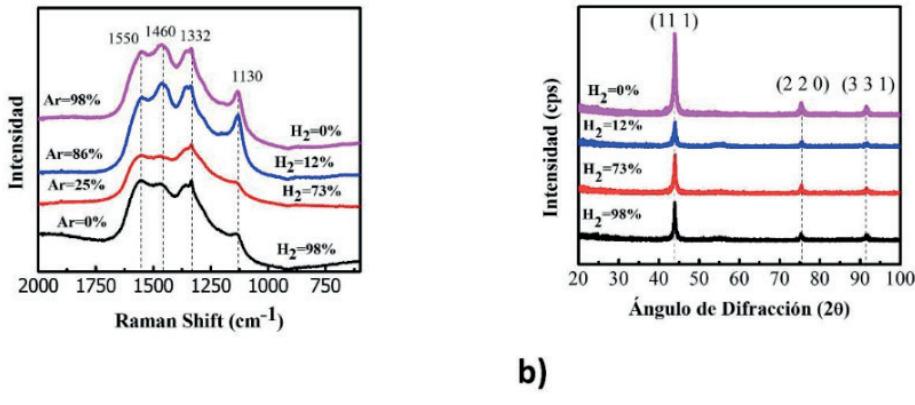


Figura 6. a) Espectros Raman, b) difractogramas de las películas de diamante policristalino crecidas utilizando distintas composiciones de gases percusores durante el crecimiento a 60 mbar.

Los espectros Raman de las películas crecidas con concentraciones de H₂ de 0-12% (Ar 98-86%) muestran las bandas típicas del UNCD discutidas anteriormente indicando que el tamaño de grano de estas películas está cerca del rango de 2-10 nm (Birrell, et.al., 2005). Mientras que en los espectros Raman de las películas crecidas con concentraciones de H₂ de 73-98% (Ar 25-0%) además de las bandas discutidas anteriormente aparece un pico en 1332 cm^{-1} atribuido a carbono tipo sp³ (Filik, 2005; Fuentes-Fernandez, et.al., 2016) indicando que el tamaño de grano aumentó significativamente en las películas al aumentar la concentración de hidrógeno (H₂) durante el crecimiento. En los difractogramas mostrados en la Figura 6 b) se observan únicamente los picos atribuidos al diamante discutidos anteriormente, indicando que no se formó grafito en ninguna de las películas crecidas. También, se observa que aumentó el ancho de los picos al disminuir la concentración de hidrógeno (H₂) durante el crecimiento indicando que el tamaño de grano es más pequeño al disminuir el porcentaje de hidrógeno (H₂) y aumentar respectivamente el porcentaje de argón (Ar) durante el crecimiento. Se tomaron micrografías SEM de vista frontal y sección transversal de las películas crecidas a distintas presiones (Figura 7) con el objetivo de determinar la morfología y espesor de las películas de diamante.

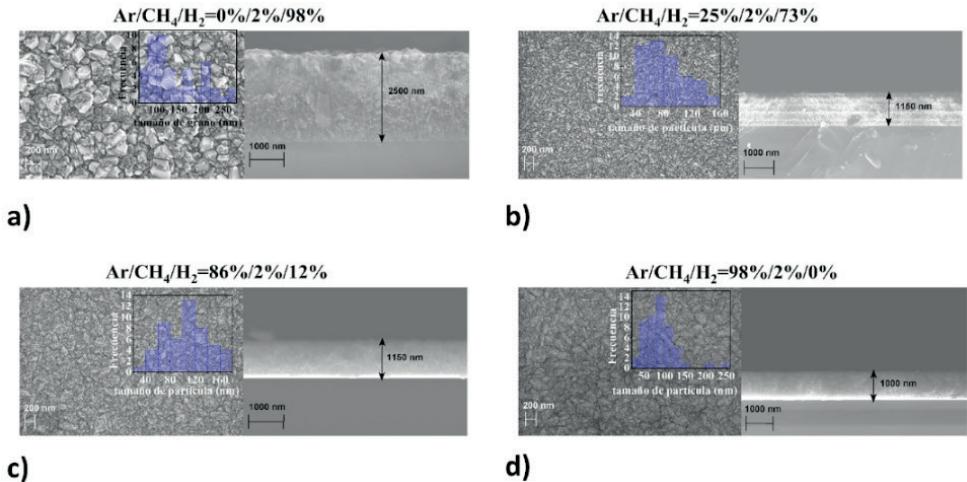


Figura 7. Micrografías SEM de vista frontal y sección transversal de las películas de diamante policristalino crecidas a distintas composiciones de $\text{Ar}/\text{CH}_4/\text{H}_2$ a) 0%/2%/98%, b) 25%/2%/73%, c) 86%/2%/12%, d) 98%/2%/0%.

En las micrografías de SEM mostradas en la Figura 7 se puede observar que el tamaño de grano y rugosidad de las películas de diamante disminuye considerablemente al reducir la concentración de hidrógeno (H_2) y aumentar respectivamente la concentración de argón (Ar) durante el crecimiento. Siendo la película crecida con una composición de H_2 98% y CH_4 2% la que presenta mayor tamaño de grano (220-232 nm), mientras que la película crecida con una composición de Ar 98% y CH_4 2% es la que presenta la superficie más lisa con muchos aglomerados característica del UNCD (Auciello, et.al., 2014) con un tamaño de grano estimado de 7 nm (calculado a partir de los datos de XRD). Se han reportado cambios similares en el tamaño de grano y morfología de las películas de diamante policristalino por el grupo del Dr. Auciello con respecto a la concentración de argón (Ar) e hidrógeno (H_2) durante el crecimiento por medio de la técnica de depósito de vapor químico asistido por filamentos calientes (HFCVD, por sus siglas en inglés) (Fuentes-Fernandez, et.al., 2016; Alcantar-Peña, et.al., 2016). La velocidad de crecimiento de las películas de diamante se estimó dividiendo el espesor medido por medio de micrografías de sección transversal de SEM entre el tiempo de crecimiento (2 horas para todas las películas), obteniendo velocidades de crecimiento de hasta 1250 nm/h para diamante nano cristalino (NCD) y de alrededor de 500 nm/h para diamante ultra nano cristalino (UNCD) indicando que hay una disminución en la velocidad de crecimiento al reducir el tamaño de grano. Las velocidades de crecimiento obtenidas en esta serie experimental están dentro del orden esperado para la técnica de MPCVD de acuerdo con lo reportado por la literatura (Ferro, 2002). La Tabla 5 muestra los tamaños de grano y velocidades de crecimiento obtenidas a distintas composiciones de gases percusores.

Tabla 5. Tamaño de grano y velocidad de crecimiento de las películas de diamante a distintas composiciones de gases percusores.

Ar/H ₂ /CH ₄	Tamaño de Grano (nm)	Velocidad de Crecimiento (nm/h)
0%/2%/98%	220-232	1250
25%/2%/73%	10*	575
86%/2%/12%	8*	575
0%/2%/98%	7*	500

*El tamaño de grano fue calculado aplicando la ecuación de Scherrer-Debye a los datos de XRD.

En esta serie experimental se encontró que al aumentar la concentración de hidrógeno (H₂) durante el crecimiento de las películas de diamante policristalino aumenta el tamaño de grano, obteniendo un tamaño de grano máximo de 220-232 nm para una composición de gases percusores de H₂ 98%, CH₄ 2% utilizando una presión de 60 mbar y potencia de microondas de 1900 W.

Serie experimental 4 variando la Potencia de Microondas

En la serie experimental 4 se establecieron diferentes niveles de potencia de microondas en el rango de 1900 W, 2200 W y 2500 W durante el crecimiento de las películas de diamante policristalino, manteniendo la presión a 60 mbar, un porcentaje de gases percusores de H₂ 98%, CH₄ 2% y un tiempo de crecimiento de 2 horas (ver Tabla 3) con el objetivo de determinar el efecto de la potencia de microondas sobre el tamaño de grano y velocidad de crecimiento de películas de diamante y poder obtener un tamaño de grano cercano a 1 μm. En la Figura 8 se muestran a) los espectros Raman, b) difractogramas de las películas de diamante policristalino crecidas a distintas potencias de microondas.

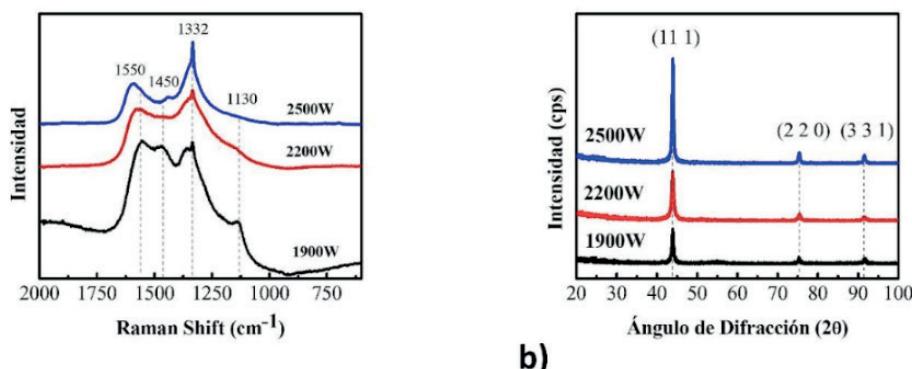


Figura 8. a) Espectros Raman, b) difractogramas de las películas de diamante policristalino crecidas a distintas potencias de microondas.

En los espectros Raman de las películas de diamante policristalino crecidas a distintas potencias de microondas se puede observar que la intensidad del pico en 1332 cm⁻¹ atribuido al diamante (Filik, 2005) se vuelve más intenso al aumentar la potencia de microondas, indicando que el tamaño de grano de las películas está aumentando con la potencia por lo que la señal de diamante se vuelve más prominente en los espectros Raman (Fuentes-Fernandez, et.al., 2016). Simultáneamente se puede observar que las bandas atribuidas a la frontera de grano en 1550 cm⁻¹ (Banda G), 1350 cm⁻¹ (Banda D), 1450 cm⁻¹ y 1130 cm⁻¹. Conforme aumenta la intensidad del pico en 1332 cm⁻¹, indica un aumento en el tamaño de cristal se coalesciendo las fronteras de grano en las películas (Birrell, et.al., 2005; Fuentes-Fernandez, et.al., 2016; Alcantar-Peña, et.al., 2017). Los difractogramas de las películas (Figura 8 b)) muestran únicamente los picos atribuidos al diamante discutidos anteriormente indicando que no se formó grafito en ninguna de las películas de diamante policristalino. También se puede observar en los difractogramas que la intensidad de los picos de XRD aumenta y simultáneamente disminuye su ancho con la potencia de las microondas indicando un aumento en el tamaño de grano de las películas (Cullity, 1957). Se tomaron micrografías SEM de vista frontal y sección transversal de las películas crecidas a distintas potencias (Figura 9) con el objetivo de determinar la morfología y espesor de las películas de diamante.

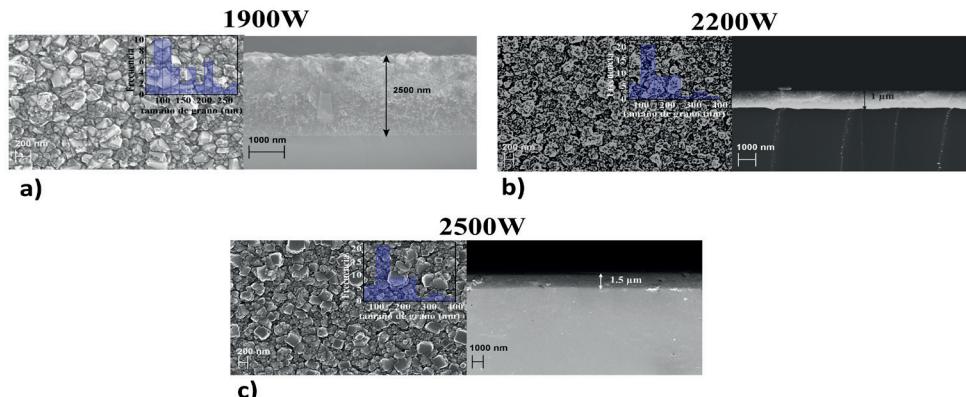


Figura 9. Micrografías SEM de vista frontal y sección transversal de las películas de diamante policristalino crecidas a a) 1900W, b) 2200W, c) 2500W.

En las micrografías de SEM mostradas en la Figura 9 se puede observar que el tamaño de grano de las películas de diamante se ve incrementado con el aumento en la potencia de microondas, el tamaño de grano máximo obtenido fue en un rango entre 309 nm y 322 nm para la película crecida a 2500 W. Las velocidades de crecimiento de las películas de diamante se estimaron dividiendo el espesor medido por sección transversal de SEM entre el tiempo de crecimiento (2 horas para todas las películas), y se obtuvieron velocidades de crecimiento de 1250 nm/h, 500 nm/h y 750 nm/h para las películas crecidas

a 1900 W, 2200 W y 2500 W respectivamente. Se esperaría que la velocidad de crecimiento aumente con el tamaño de grano, por lo que los resultados obtenidos se podrían deber a desuniformidad en el espesor de las películas, se realizarán estudios futuros para determinar y optimizar la uniformidad de las películas de diamante. Los tamaños de grano y rapideces de crecimiento obtenidas a distintas potencias de microondas se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Tamaño de grano y velocidad de crecimiento de las películas de diamante crecidas a distintas potencias de microondas.

Potencia de Microondas (W)	Tamaño de Grano (nm)	Velocidad de Crecimiento (nm/h)
1900	190-220	1250
2200	126-273	500
2500	309-322	750

A pesar de los excelentes resultados en la síntesis de películas de NCD, no fue posible obtener una película de MCD por lo que se decidió crecer una película con los parámetros que resultaron en el máximo tamaño de grano (H_2 98%, CH_4 2%, presión de 60 mbar y potencia de microondas de 2500 W) pero aumentando el tiempo de crecimiento a 6 horas ya que se ha reportado en la literatura que el tamaño de grano de películas de aumenta con el tiempo de crecimiento y solo reportan tiempos prolongados de crecimiento para obtener películas de diamante microcristalino por medio de la técnica de HFCVD (Fuentes-Fernandez, et.al., 2016; Alcantar-Peña, et.al., 2016). La figura muestra a) el espectro Raman, b) micrografía de SEM de una película de diamante crecida con una composición de H_2 98%, CH_4 2%, presión de 60 mbar, potencia de 2500 W por un tiempo de 6 horas.

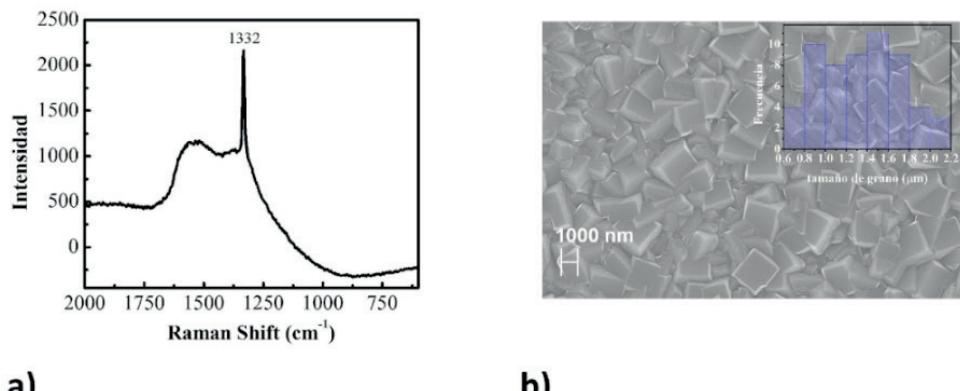


Figura 10. a) Espectro Raman, b) micrografía SEM de vista frontal de una película de MCD crecida con una composición de H_2 98%, CH_4 2%, presión de 60mbar, potencia de 2500 W y tiempo de crecimiento de 6 horas.

En el espectro Raman mostrado en la Figura 10 a) se muestra un pico muy prominente en 1332 cm^{-1} característico del diamante y una señal de fondo en el rango de 1550 - 1130 cm^{-1} atribuida a la frontera de grano, indicando que se obtuvo una película de diamante policristalino con un tamaño de grano cercano a micras (Fuentes-Fernandez, et.al., 2016). En la micrografía de SEM (Figura 10 b)) se puede observar un tamaño de grano promedio de $\sim 2\mu\text{m}$ por lo que se obtuvo una película de diamante policristalino al utilizar un tiempo de crecimiento de 6 horas con los parámetros que dieron un máximo tamaño de grano en las series experimentales anteriores (H_2 98%, CH_4 2%, 60 mbar, 2500 W).

CONCLUSIONES

Se logró determinar el efecto de la presión, composición de gases percusores y potencia de microondas en el tamaño de grano y rapidez de crecimiento de películas de diamante policristalino. Se observó que la presión es crítica en la velocidad de depósito y tamaño de grano de las películas, a una presión muy baja la rapidez de depósito es muy lenta y solo se pudo obtener una película de diamante ultra nano cristalino incluso utilizando una mezcla de gases percusores de H_2 98%, CH_4 2% debido a que el tamaño de grano de la película aumenta con el espesor. A una presión óptima (60 mbar) se observó que el tamaño de grano de las películas se puede modular variando las concentraciones de argón (Ar) e hidrógeno (H_2) manteniendo la concentración de metano (CH_4) en 2% durante el crecimiento, obteniendo un tamaño de grano en el rango de UNCD para las películas crecidas con una concentración de Ar 86-98% (H_2 12-0%), CH_4 2% y el tamaño de grano máximo obtenido (190-220 nm para una potencia de 1900 W) fue con una composición de H_2 98%, CH_4 2%. También se determinó que el tamaño de grano de las películas de diamante aumenta con la potencia de microondas obteniendo un tamaño de grano máximo de 309-322 nm para una potencia de 2500 W y tiempo de crecimiento de 2 horas; se pudo obtener un tamaño de grano de $\sim 2\mu\text{m}$ al aumentar el tiempo de crecimiento a 6 horas ya que el tamaño de grano aumenta conforme el espesor y se requieren tiempos prolongados de crecimiento para obtener tamaños de grano en el orden de micras. En este estudio se determinó que los parámetros que producen una velocidad de depósito máxima en el sistema MPCVD utilizado es una presión de 60 mbar, potencia de 2500 W, y una composición de gases percusores de Ar/ CH_4 / H_2 de 0/2/98%, 98/2/0% para el caso de NCD/MCD y UNCD respectivamente resultando en rapideces de crecimiento en el orden de cientos de nanómetros por hora.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer al Profesor Orlando Auciello por brindarme la oportunidad de realizar una estancia académica en su laboratorio bajo su supervisión. Las instalaciones de su laboratorio y su amplia experiencia en el desarrollo de ciencia y tecnología de películas

de diamante policristalino fueron esenciales para realizar esta investigación. También quiero agradecer al equipo de trabajo del Profesor Auciello, en particular al Dr. Jesús Alcantar y a la Dra. Elida de Obaldía (colaboradora del Profesor Auciello perteneciente a la Universidad Tecnológica de Panamá) por sus valiosas asesorías y colaboraciones durante el desarrollo de este trabajo.

REFERENCIAS

- Alcantar-Peña, J. J., Lee, G., Fuentes-Fernandez, E. M., Gurman, P., Quevedo-Lopez, M., Sahoo, S., Katiyar, R.S., Berman, D., & Auciello, O. (2016). Science and technology of diamond films grown on HfO₂ interface layer for transformational technologies. *Diamond and Related Materials*, 69, 221-228.
- Alcantar-Peña, J. J., de Obaldia, E., Montes-Gutierrez, J., Kang, K., Arellano-Jimenez, M. J., Ortega Aguilar, J. E., Suchy G. P., Berman-Mendoza D., Garcia R., Yacaman M.J., Auciello, O. (2017). Fundamentals towards large area synthesis of multifunctional Ultranano-crystalline diamond films via large area hot filament chemical vapor deposition bias enhanced nucleation/bias enhanced growth for fabrication of broad range of multifunctional devices. *Diamond and Related Materials*, 78, 1-11.
- Angus, J. C., Will, H. A., & Stanko, W. S. (1968). Growth of diamond seed crystals by vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, 39(6), 2915-2922.
- Auciello, O., & Suman, A. V. (2010). Status review of the science and technology of ultrananocrystalline diamond (UNCD™) films and application to multifunctional devices. *Diamond and related materials*, 19(7-9), 699-718.
- Auciello, O., Gurman, P., Guglielmotti, M. B., Olmedo, D. G., Berra, A., & Saravia, M. J. (2014). Biocompatible ultrananocrystalline diamond coatings for implantable medical devices. *MRS Bulletin*, 39(7), 621-629.
- Auciello, O. (2017). Novel biocompatible ultrananocrystalline diamond coating technology for a new generation of medical implants devices and scaffolds for developmental biology. *Biomater Med Appl*, 1(1), 1-11.
- Birrell, J., Gerbi, J. E., Auciello, O., Gibson, J. M., Johnson, J., & Carlisle, J. A. (2005). Interpretation of the Raman spectra of ultrananocrystalline diamond. *Diamond and Related Materials*, 14(1), 86-92.
- Cullity, B. D., & Smoluchowski, R. (1957). Elements of X-ray Diffraction. *Physics Today*, 10(3), 50-50.
- Downs, R. T., Bartelmehs, K. L., Gibbs, G. V., & Boisen, M. B. (1993). Interactive software for calculating and displaying X-ray or neutron powder diffractometer patterns of crystalline materials. *American Mineralogist*, 78(9-10), 1104-1107.
- Ferro, S. (2002). Synthesis of diamond. *Journal of Materials Chemistry*, 12(10), 2843-2855.
- Filik, J. (2005). Raman spectroscopy: a simple, non-destructive way to characterise diamond and diamond-like materials. *Spectroscopy Europe*, 17(5), 10.

Fuentes-Fernandez E.M.A., Alcantar-Peña J.J., Lee G., Bouлом A., Phan H., Smith B., Nguyen T., Sahoo S., Ruiz-Zepeda F., Arellano-Jimenez M.J., Gurman P., Martinez-Perez C.A., M.J. Yacaman, Katiyar R.S., and Auciello O. Synthesis and characterization of microcrystalline diamond to ultrananocrystalline diamond films via Hot Filament Chemical Vapor Deposition for scaling to large area applications, *Thin Solid Films*, 603(2016) 62.

Kamo, M., Sato, Y., Matsumoto, S., & Setaka, N. (1983). Diamond synthesis from gas phase in microwave plasma. *Journal of crystal growth*, 62(3), 642-644.

Sumant, A. V., Krauss, A. R., Gruen, D. M., Auciello, O., Erdemir, A., Williams, M., Artiles, A.F., & Adams, W. (2005). Ultrananocrystalline diamond film as a wear-resistant and protective coating for mechanical seal applications. *Tribology transactions*, 48(1), 24-31

CAPÍTULO 5

TÉCNICA DE DEPÓSITO POR CAPAS ATÓMICAS (ALD)

Fecha de aceptación: 02/05/2025

Frank Romo García

Universidad de Sonora. Departamento de Física, Matemáticas e Ingeniería. México

RESUMEN

Este capítulo se centra en la técnica de Depósito por Capas Atómicas (ALD, por sus siglas en inglés), una metodología avanzada en la ciencia de materiales utilizada para la fabricación de películas delgadas a nivel nanométrico. ALD se basa en la deposición de capas atomizadas a través de reacciones químicas secuenciales, que permiten el control preciso del grosor y la composición del material. La técnica es crucial en aplicaciones donde la uniformidad y el control a escala atómica son necesarios, tales como semiconductores, dispositivos ópticos y sensores.

El capítulo detalla dos modos principales de operación de ALD: el térmico y el de plasma. El ALD térmico utiliza calor para activar las reacciones químicas en la superficie del sustrato, lo que facilita la adsorción y desorción de precursores

químicos en ciclos repetidos. Este proceso asegura una capa delgada uniforme y densa. Por otro lado, el ALD asistido por plasma (PEALD) utiliza plasma para generar especies químicamente activas a bajas temperaturas, lo cual es ventajoso para depositar materiales que requieren una temperatura de procesamiento más baja.

El capítulo describe con detalle el proceso de funcionamiento de ALD, comenzando con la introducción de un precursor gaseoso en una cámara de reacción. Este precursor se adsorbe en la superficie del sustrato en forma de una monocapa, seguido de un purgado para eliminar cualquier exceso de precursor no reaccionado. Luego, se introduce un segundo gas reactivo que reacciona con la monocapa adsorbida, formando así una capa delgada del material deseado. Este ciclo se repite tantas veces como sea necesario para lograr el grosor deseado de la película.

También se discuten varios ejemplos de materiales que se pueden depositar

mediante ALD, como óxidos metálicos (Al_2O_3 , TiO_2 , HfO_2), nitruros (TiN , AlN) y materiales de alta k para aplicaciones de transistores y capacidores. Los casos de estudio presentados ilustran cómo el control preciso del proceso permite la deposición de películas delgadas con propiedades específicas, como alta uniformidad, adhesión y propiedades eléctricas y ópticas ajustadas.

Además, se destacan las ventajas de ALD sobre otras técnicas de deposición, como la capacidad de cubrir superficies complejas con alta conformidad, el control a nivel atómico del grosor de la película y la capacidad de depositar películas en sustratos sensibles al calor. Sin embargo, también se mencionan algunas desventajas, como la velocidad de deposición relativamente lenta y la complejidad del equipo.

El capítulo concluye con un análisis de las aplicaciones industriales de ALD, que van desde la microelectrónica, donde se utiliza para la deposición de dieléctricos y barreras de difusión, hasta la fabricación de células solares y dispositivos de almacenamiento de energía. La técnica también tiene aplicaciones emergentes en el campo biomédico, donde se utiliza para recubrimientos antibacterianos y dispositivos médicos.

INTRODUCCIÓN

La miniaturización de la industria de los semiconductores ha requerido un control a nivel atómico para el depósito de películas delgadas para diferentes aplicaciones. La demanda de la industria de los semiconductores con respecto a la miniaturización de los dispositivos electrónicos requiere un alto control en la formación de películas delgadas con un control a nivel atómico. Un claro ejemplo es el avance tecnológico en los teléfonos inteligentes (*Smartphones*), actualmente se ha alcanzado un tamaño en estos equipos con el cual nos sentimos cómodos, ya que, no queremos que sean exageradamente grandes. Por otra parte, se busca que sean más potentes, que capturen mejores fotos y videos con mayor resolución, que utilicen aplicaciones más demandantes, entre otras características. Para lograr que los smartphones sean más potentes es necesario instalar procesadores más potentes. Para fabricar procesadores más poderosos, es necesario aumentar el número de transistores dentro del procesador.

En la carrera sobre la miniaturización, en la feria tecnológica CES (*Consumer Technology Association*) (2019) “CES: Intel Displays a World of Innovation” la compañía Intel presentó su nuevo procesador “Ice Lake” de 10 nm. Demostrando su liderazgo en cuanto a la tecnología de procesadores. Por otra parte, la compañía AMD (2018) “AMD Reveals First 7nm ‘Zen 2’ Processor Details: Faster, Higher Core Density And Lower Power, Forbes” confirmó a sus inversores que las pruebas de la arquitectura ‘Zen 2’ de 7 nm han iniciado y su lanzamiento será en 2019.

Uno de los grandes problemas de la miniaturización es que produce una alta relación de aspecto, la cual, necesita ser recubierta conformalmente a una escala nanométrica y sub-nanométrica. Lograr un buen revestimiento conformal (siguiendo la forma o geometría) tiene un gran impacto en el diseño de dispositivos y afecta considerablemente su eficiencia.

Como todas las grandes tecnologías el Depósito por Capas Atómicas (ALD, por sus siglas en inglés) ha surgido por la necesidad de solucionar un problema. En el depósito de películas delgadas semiconductoras para el desarrollo de procesadores y memorias, con el ALD es posible tener ese control atómico y el depósito conformal usando reacciones secuenciales auto-saturables.

DESARROLLO

El ALD utiliza productos químicos llamados precursores y reacciones secuenciales en la superficie para crecer capas autolimitadas que forman una película. Se caracteriza por obtener depósitos con superficies uniformes, alta conformidad, alto control y precisión de crecimiento del espesor a nivel atómico y alta reproducibilidad (George, 2010).

El mecanismo de depósito del ALD cuenta con la característica de autolimitarse y autosaturación debido a la interacción independiente de cada precursor con la superficie del sustrato. Se puede explicar mediante el esquema de la figura 3, supongamos que tenemos precursor A (figura azul) y precursor B (figura rojo) con los cuales se obtiene el producto AB. Primeramente, se suministra una dosis del precursor A, que por lo general, está regulada por un determinado tiempo, el tiempo de exposición que tiene las moléculas del precursor A sirve para que interactúe con la superficie del sustrato, las moléculas del precursor A buscarán sitios disponibles en los que puedan formar enlaces, cuando todos los sitios disponibles son saturados, las moléculas que no lograron formar enlaces son arrastradas por un purga sucesiva, utilizando un gas inerte, causando la saturación de todos los sitios y limitando a que solo se puedan formar enlaces con las moléculas del precursor A. Cuando la dosis del precursor B es proporcionada, solo existe una reacción en la que pueden formar enlaces con las moléculas adsorbidas del precursor A, cuando todos los sitios disponibles son saturados, se retira el exceso de moléculas del precursor B, dando como resultado una capa autolimitada del producto AB.

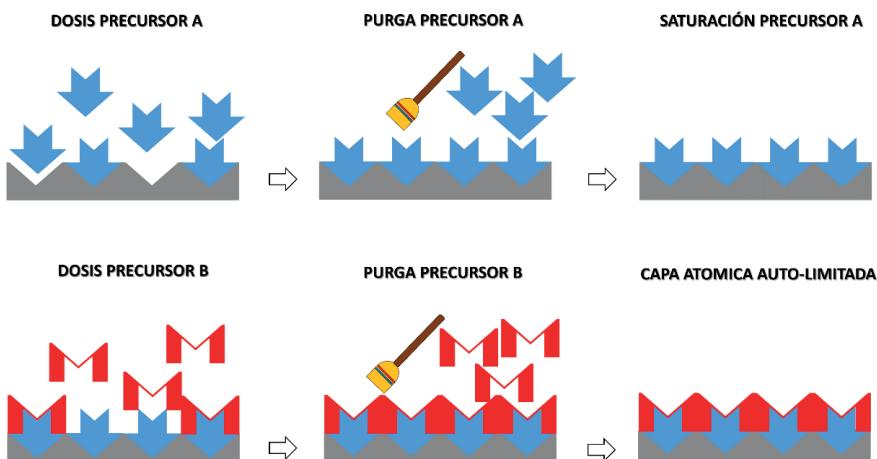


Figura 3. Mecanismo de crecimiento de un sistema ALD

La característica de autolimitación del ALD lo hace único y permite realizar depósitos siguiendo la morfología de la superficie del sustrato, logrando depósitos uniformes en estructuras complejas. La figura 4 muestra una estructura tipo trinchera en la cual se puede observar un depósito uniforme tanto en la cima de la trinchera como en el fondo. Esta uniformidad solo se puede lograr con la técnica de ALD, ninguna otra técnica puede alcanzar la calidad de depósito con morfologías complejas como esta.

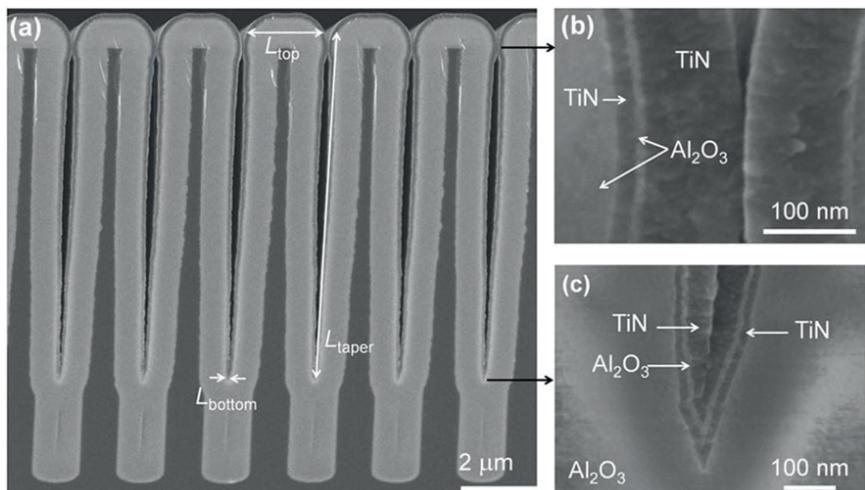


Figura 4. Depósito ALD en una estructura tipo trinchera (Burke, et.al., 2015)

ALD Térmico

En la actualidad, los productos sintetizados por ALD obedecen a reacciones binarias al igual que en el Depósito por Vapores Químicos (CVD, *Chemical Vapor Deposition*), con la diferencia que en el CVD los precursores A y B se encuentran presentes al mismo tiempo y forman el producto continuamente sobre el sustrato haciendo que el espesor de la película depositada dependa del tiempo de exposición de los precursores (Dillon, et.al., 1995). En la técnica ALD, los precursores A y B son expuestos individualmente en dosis secuenciales, haciendo que el espesor de la película dependa de la continuidad de esas dosis secuenciales. A la dosis secuencial de precursor A y B seguidos cada uno por una purga de un gas inerte, se le llama ciclo ALD.

Cuando se trabaja con ALD es necesario realizar dos estudios muy importantes que te permiten encontrar las mejores condiciones de depósito y demostrar la reproducibilidad de los depósitos: La dosis de saturación y el crecimiento lineal. La caracterización de la dosis de saturación se realiza mediante una serie de depósitos cortos (50 a 100 ciclos), variando el tiempo de dosis de uno de los precursores. El tiempo de dosis y el número de ciclos puede variar dependiendo de los precursores y del tipo de reactor ALD. La figura 5 muestra una gráfica de dosis de saturación para el depósito de Al_2O_3 y TiO_2 . Se realizaron

4 depósitos cortos de 50 ciclos, variando el tiempo de dosis de los precursores trimetilaluminio (TMA) y tetrakis-dimetilamino titanio (TDMAT) para Al_2O_3 y TiO_2 , respectivamente. Los tiempos de dosis fueron controlados mediante el tiempo de apertura de una válvula ALD de swagelok. Los tiempos de depósito para ambos precursores fueron 20, 50, 100 y 500 ms. Anteriormente se mencionó que los depósitos ALD se auto-limitan independientemente de la cantidad de moléculas que interactúen con la superficie del sustrato, si no se encuentran sitios disponibles no se adsorberán y serán retirados por la purga del gas acarreador. Se puede observar que el tiempo de dosis óptimo de saturación para el Al_2O_3 y el TiO_2 es 50 ms para ambos.

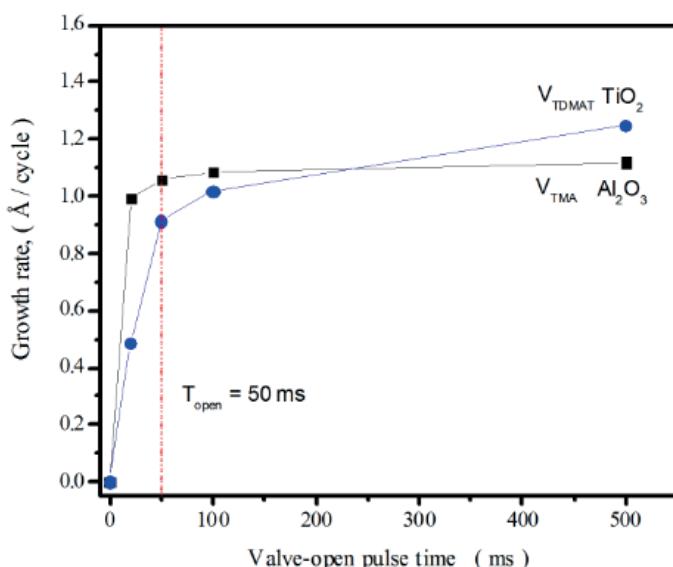


Figura 5. Grafica dosis de saturación de precursor mediante el tiempo de apertura de la válvula de los precursores TMA TDMAT contra rango de crecimiento por ciclo ($\text{\AA}/\text{ciclo}$) para el crecimiento de Al_2O_3 y TiO_2 , respectivamente (Tiznado, et.al., 2012).

La caracterización de crecimiento lineal sirve para asegurar que nuestros experimentos cumplen con la característica de alta reproducibilidad del ALD. Como su nombre lo dice, los depósitos ALD deben tener una tendencia lineal de crecimiento con respecto al número de ciclos de depósito. La figura 6 muestra el crecimiento lineal de una película de TiO_2 sobre una película de Al_2O_3 con diferente número de ciclos de depósito. La figura 6 muestra el crecimiento lineal de una película de TiO_2 sobre una película de Al_2O_3 con diferente número de ciclos de depósito. La figura 6 muestra el crecimiento lineal de una película de TiO_2 sobre una película de Al_2O_3 con diferente número de ciclos de depósito. Con esta caracterización podemos demostrar la reproducibilidad de nuestros experimentos y el buen control de crecimiento que se obtiene en una escala sub-nanométrica.

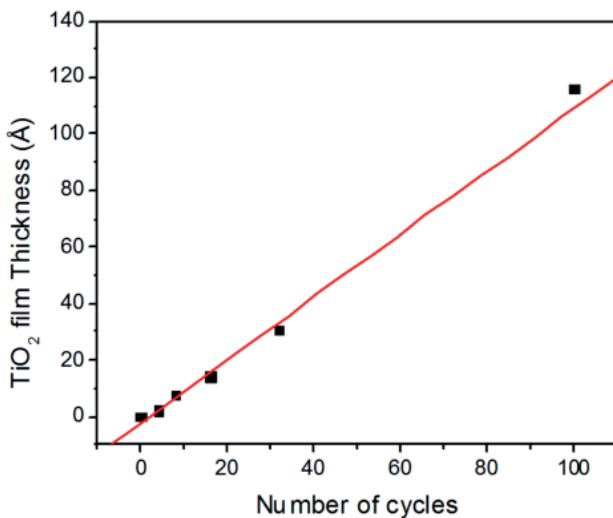


Figura 6. Grafica de crecimiento lineal del espesor de la película de TiO_2 contra el número de ciclos ejecutado. (Tiznado, et.al., 2012).

Ventana ALD

Para alcanzar una alta reproducibilidad en los depósitos, calidad de los materiales depositados, uniformidad del depósito y un buen control de crecimiento en una escala sub-nanométrica se tiene que cumplir condiciones de temperatura ideales. El rango de temperatura del proceso para ALD también es llamado “ventana ALD”, que es la región de la conducta casi ideal entre las regiones no ideales. A bajas temperaturas, los reactantes pueden condensar en la superficie o las reacciones de la superficie pueden no tener la suficiente energía térmica para completar el depósito. A alta temperatura, los materiales de la superficie pueden descomponerse y permitir adsorción adicional de los reactantes. Este comportamiento es similar al del CVD por descomposición uni-molecular. Los materiales de la superficie necesarios para el ALD pueden también ser desorvidos de la superficie a altas temperaturas y no estar disponibles para las reacciones adicionales de superficie. En la figura 7, se muestra un esquema de los posibles comportamientos en la ventana ALD versus el crecimiento por ciclo.

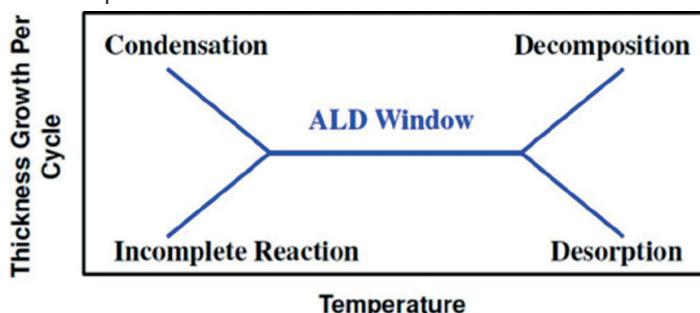


Figura 7. Esquema de la “ventana de temperatura ALD” contra el rango de crecimiento por ciclo (Suntola, 1994).

Nucleación en ALD

La nucleación en ALD al igual que muchas técnicas de depósito es sumamente importante para películas ultradelgadas continuas y libres de orificios. Si los precursores no reaccionan eficazmente con el sustrato, no puede decirse que la película esté nucleada o puede que este nucleando sólo en determinados sitios. Esta falta de nucleación uniforme puede producir un crecimiento de islas y puede ser descrito por un mecanismo de crecimiento Volmer-Weber (Seel, et.al., 2000). Después de varios ciclos, las islas pueden crecer juntas y formar una película continua. Sin embargo, en el régimen de películas ultradelgadas, las películas ALD son ásperas y no conforme al sustrato inicial.

Productos de ALD Térmico

Los productos más comunes del ALD Térmico son óxidos metálicos binarios como: Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , HfO_2 y Ta_2O_5 . Otros comunes son los nitruros metálicos binarios como: TiN, TaN y W_2N . También existen para los sulfuros tales como ZnS y CdS y fosfuros como GaP y InP.

Nanolaminados y aleaciones por ALD

Los nanolaminados y aleaciones por ALD son construidos por medio de capas encimadas una sobre la otra de los materiales que se desean crecer y con el espesor de cada material que se requiera. Los nanolaminados también pueden ser fabricados y mostrar nuevas propiedades físicas porque el espesor de la capa es menor o igual que la longitud de escala que define las propiedades físicas. Películas extremadamente duras pueden estar construidas donde el espesor de la capa es menor que la longitud de dislocación del plano de deslizamiento. Los revestimientos de la barrera térmica pueden ser fabricados cuando el grosor de la capa sea menor al recorrido medio del fonón libre en el material.

ALD asistido por plasma

Para comenzar a hablar de las características, los diferentes tipos de sistemas ALD asistidos por plasma que existen y los productos que se pueden obtener usando este modo de ALD, tendremos que definir algunos conceptos con respecto al fenómeno del plasma.

Gases ionizados

Además de iones y electrones los gases ionizados también contienen partículas sin carga, como átomos, moléculas y radicales (átomos o formación de átomos con electrones impares, por lo tanto, son químicamente reactivos).

Los iones y átomos neutros (moléculas) pueden estar en un estado excitado, es decir, pueden tener energía interna, esta energía es cero cuando están en su estado basal

(estado de menor energía). Las partículas excitadas pueden "des-excitarse" (perder su energía interna), ya sea espontáneamente por la emisión de un fotón o a través de colisiones con otras partículas o superficies. Las colisiones con la superficie pueden ocasionar a una ablación física o a reacciones químicas, como la oxidación, la cual es, la adsorción de un material formado por el átomo entrante (radical) y el átomo de la superficie. Los fotones emitidos por las especies emitidas también pueden inducir reacciones en la superficie.

El plasma hecho por el hombre es usualmente producido por sometiendo un gas a un campo eléctrico, ya sea de amplitud constante (corriente directa) o alterna (campos de alta frecuencia). El campo eléctrico acelera las partículas cargadas, esencialmente los electrones ya que los iones son mucho más pesados y la energía del campo eléctrico se comunica finalmente al plasma a través de colisiones de los electrones con partículas más pesadas (Smith y Hoffman, 1996).

Luminiscencia y flujo resplandeciente de un plasma

Como regla general en las descargas eléctricas, la mayor parte del volumen de gas es bastante luminoso, por lo que se habla de una descarga luminiscente (*glow discharge*). Cuando la descarga se produce en un gas que fluye, algunas de las especies producidas en la región del resplandor pueden ser llevadas por un gas (*carrier gas*) a un recipiente sin campo eléctrico, y se obtiene lo que se llama un resplandor que fluye (*flowing after-glow*). Comparado a la región donde se produce el resplandor (*glow region*), la región después del resplandor (*after-glow region*) contiene relativamente pocas partículas cargadas, esencialmente compuestas por átomos neutros, radicales y moléculas, algunos de los cuales están en estado excitado. Las especies de interés son entonces partículas de vida corta, por ejemplo, átomos como O y N, y moléculas excitadas tales como NO en una descarga de gas O₂-N₂. Partículas de vida corta, por lo tanto, deben llevarse a su punto de uso con la suficiente rapidez, por lo tanto, un valor mínimo para la velocidad de flujo del gas (Nahomy, et.al., 1996).

Plasmas

Un plasma es una colección de partículas libres cargadas moviéndose en direcciones aleatorias que es, la mayoría eléctricamente neutras. Como se muestra en la figura 8(a).

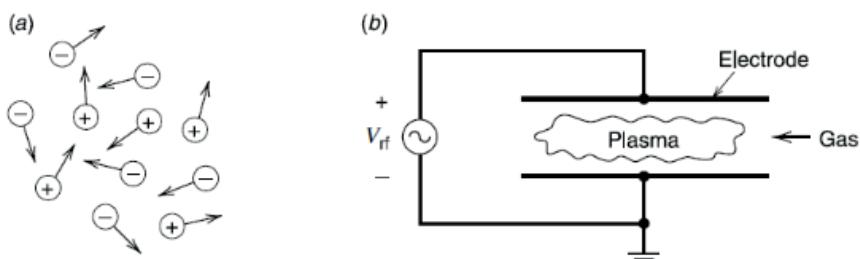


Figura 8. Vista esquemática de (a) un plasma y (b) un plasma por descarga (Lieberman y Lichtenberg, 1994).

Las descargas de plasma débilmente ionizadas figura 8(b) tienen las siguientes características:

(1) Son conducidos eléctricamente; (2) las colisiones de partículas cargadas con moléculas de gas neutro son importantes; (3) hay límites en los que las pérdidas superficiales son importantes; (4) la ionización de neutros sostiene el plasma en el estado estacionario; y (5) los electrones no están en equilibrio térmico con los iones.

Cuando una fuente de voltaje conduce una corriente a través de un gas a baja presión entre dos electrodos paralelos, el gas se descompone formando un plasma usualmente ionizado débilmente, esto quiere decir, que la densidad del plasma es solo una pequeña fracción de la densidad del gas.

Los plasmas a menudo son llamados el cuarto estado de la materia. A temperaturas suficientemente altas, las moléculas en un gas se descomponen para formar un gas de átomos que se mueven libremente en direcciones aleatorias, excepto por algunas colisiones que no son tan frecuentes entre átomos. Si la temperatura aumenta aún más, entonces los átomos se descomponen en partículas cargadas que se mueven libremente (iones positivos y electrones) y la sustancia entra en el estado de plasma. Este estado se caracteriza por tener una misma densidad de partículas cargadas $\eta_e \approx \eta_i \approx \eta$ partículas/m³ y equilibrio de temperatura $T_i = T_e = T$. La temperatura requerida para formar plasmas de sustancias puras en equilibrio térmico varía desde aproximadamente 4000 K para elementos fácil de ionizar como el cesio y hasta 20 000 K para elementos difícil de ionizar como el helio. La ionización fraccional de un plasma se puede explicar de una mejor manera mediante la ecuación (1):

$$x_{iz} = \frac{n_i}{n_g + n_i} \quad (1)$$

Donde n_g es la densidad de un gas neutral. x_{iz} es cercano a la unidad para plasmas totalmente ionizados y $x_{iz} \ll 1$ para plasma débilmente ionizados.

Mucha de la materia en el universo está en estado plasma. Las estrellas como casi toda la materia interestelar son plasmas. Aunque las estrellas son plasma en equilibrio térmico, la luz y las partículas pesadas cargadas en procesos de descargas a baja presión casi nunca están en equilibrio térmico entre ellas o con su ambiente. Porque estas descargas son eléctricamente conducidas y débilmente ionizadas, la potencia aplicada calienta preferencialmente los electrones móviles. Mientras que los iones pesados eficientemente intercambian energía por colisiones con las moléculas del gas. Por lo tanto, $T_e \gg T_i$ para estos plasmas. Existe un enorme rango de densidades y temperaturas para los plasmas de laboratorio y los del espacio. El proceso de formación de plasma por descarga es usado en la industria química de miniaturización para descomponer gases en iones positivos y químicamente reactivos, deposición de precursores, entre otros, donde el flujo del gas es

dirigido a la superficie del sustrato para ser química o físicamente adsorbido. Cuando la energía es transmitida al sustrato, por ejemplo, en forma de bombardeo de iones, esta energía sirve para promover las reacciones químicas en el sustrato, y no para calentarlo. Las presiones de los gases en este proceso son bajas: $p \approx 1\text{mTorr}$ hasta 1Torr (Lieberman y Lichtenberg, 1994).

El ALD asistido por plasma

También conocido como plasma mejorado por plasma, ALD plasma o ALD mejorado por radicales. En este tipo de ALD la superficie del sustrato está expuesta a especies generadas por el plasma durante cada paso del ciclo ALD. Los gases reactantes más utilizados en los sistemas ALD asistido por plasma son O_2 , N_2 , y H_2 ; en algunos casos se usa la combinación de estos, como aire, el llamado “*forming gas*” (5% H_2 en N_2), amoniaco (NH_3), o alguno de ellos combinado con argón ($\text{N}_2:\text{Ar}$, $\text{H}_2:\text{Ar}$, $\text{O}_2:\text{Ar}$) y hasta plasma de vapor de H_2O se ha reportado (Lieberman y Lichtenberg, 1994; Xie, et.al., 2008). Estos plasmas pueden remplazar a los reactantes utilizados en el ALD térmico como H_2O y el NH_3 en el caso de los óxidos y nitruros metálicos, también se puede obtener películas metálicas utilizando el plasma de H_2 como reductor. El ALD plasma tiene algunas ventajas con respecto al ALD térmico y otros deposito que utilizan vapores químicos. La alta reactividad de las especies generadas por el plasma permite mayor libertad en las condiciones de procesamiento y un amplio rango de las propiedades de los materiales.

La popularidad del ALD asistido por plasma ha incrementado en los últimos años y las publicaciones acerca del depósito de películas delgadas, síntesis de nanolaminados y fabricación de dispositivos electrónicos usando esta técnica han tomado mucho interés. Empresas fabricantes de sistemas de depósito que utilizan vapores químicos como Beneq, Cambirge NanoTech, Picosun entre otras ofrecen sistemas ALD con modos de operación asistidos por plasma.

El primer caso de plasma ALD fue reportado en 1991 por De Keijser y Van Odorp de los laboratorios de investigación de Philips en Holanda. El trabajo reportaba Arsenuro de Galio (GaAs) usando radicales de nitrógeno por la técnica de epitaxia de capas atómicas (ALE). Los radicales de H eran generados por un plasma de microondas en una cámara de cuarzo y transportados hacia el sustrato utilizado una bomba de vacío.

Existen cuatro puntos importantes al utilizar plasma en síntesis de materiales de películas delgadas por el ALD asistido por plasma son los siguientes (Profijt, et.al., 2011):

1. Las especies reactivas son creadas en fase gaseosa, lo que significa que una alta reactividad puede ser proveída en la superficie de depósito, independientemente de las condiciones del sustrato (temperatura del sustrato y material del sustrato). La reactividad puede ser “selectiva” ajustando sus propiedades y composición, eligiendo cuidadosamente las condiciones de operación del plasma como tipo de gases, flujo, potencia y presión de la cámara de crecimiento.

- A pesar de su alta reactividad, el plasma genera muy poco flujo de calor hacia la superficie. La razón es que solo los electrones se calientan significativamente y no las otras especies que están en fase gaseosa, de ahí el nombre de “plasma frío”.
- El bombardeo iónico puede proporcionar energía adicional a la superficie de deposición. Esta energía es localmente disipada por las especies de la superficie y puede mejorar los procesos de reacción como la difusión. El bombardeo iónico puede ser controlado a través de condiciones de operación, como elegir la opción de configuración del plasma adecuado, aplicar un voltaje de polarización al sustrato o aterrizarlo a tierra.

En conclusión, de estos cuatro puntos podemos agregar lo siguiente: el plasma puede entregar una alta reactividad a la superficie sin transmitir calor al sustrato, esta reactividad puede ser selectiva con el ajuste adecuado.

Diferencias entre ALD asistido por plasma y ALD Térmico

Colisiones por impacto de electrones, así como otras reacciones, llevan a la excitación de átomos y moléculas. Esta excitación puede ser electrónica para los átomos y vibracional, rotacional y electrónica para moléculas. Cuando los estados iniciales regresan a su estado fundamental, emiten su energía en radiación electromagnética. Esta emisión puede ser medida usando Espectroscopía de Emisión Óptica (OES). Este proceso de excitación comprende el rango del espectro electromagnético desde el UV hasta el visible. En la figura 9 se muestran los espectros de OES del plasma de O₂, H₂ y N₂. La emisión en la región visible proporciona al plasma su color característico (mostrado en los cuadros de las emisiones) y así mismo su “huella digital” que puede ser usado para extraer información acerca de las especies presentes en el plasma, así como también procesos físicos y químicos que ocurren tanto dentro del plasma como en la superficie.

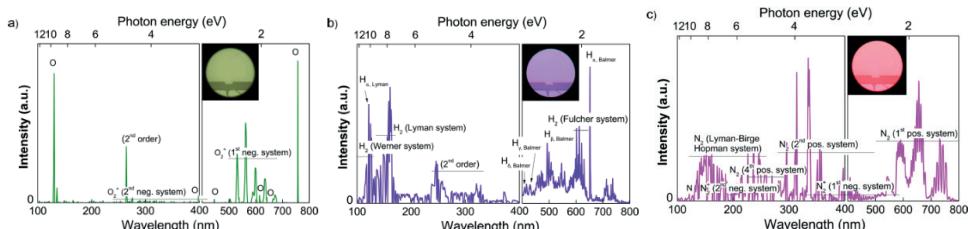


Figura 9. Tres espectros OES de diferentes tipos de gases ionizados (a) oxígeno, (b) hidrógeno y (c) nitrógeno (Profijt, et.al., 2011)

Los radicales que se forman en el proceso de ionización del gas pueden ocasionar reacciones adicionales en la superficie, incluso cuando se hayan saturado los sitios disponibles para formar enlaces. Por ejemplo, los radicales se pueden recombinar en las paredes del reactor y formar moléculas no reactivas que son desorbiadas de vuelta en el

plasma. A la probabilidad de que están moléculas reaccionen y sean recombinadas en la superficie se le llama probabilidad de recombinación de superficie (Kutasi, Pintassilgo, & Loureiro, 2009). Se le denomina con la letra r y su valor puede ser tan pequeño como 10^{-6} hasta 1, como se muestra en la tabla 1. El valor de r tiene un impacto directo en la densidad de los radicales en el plasma ya que define el término de perdida de superficie para los radicales. Una r relativamente alta puede reducir significadamente el flujo de radicales en estructuras complejas como lo son las trincheras.

Tabla 1. Probabilidad de recombinación (r) dependiendo del radical y el material con el que interactúa el radical.

Radical	Superficie	r
H	Cuarzo (SiO_2)	0.00004 ± 0.00003
	Al_2O_3	0.0018 ± 0.0003
	Acero inoxidable	0.032 ± 0.015
N	Cuarzo (SiO_2)	0.0003 ± 0.0002
	Al_2O_3	0.0018
	Acero inoxidable	0.0063
O	Cuarzo (SiO_2)	0.0002 ± 0.0001
	Al_2O_3	0.0021
	Acero inoxidable	0.07 ± 0.009

ALD mejorado por radicales

En esta configuración comúnmente la generación del plasma se ha a una distancia relativamente lejana de la zona de reacción. Consecuentemente, las especies del plasma tienen que atravesar la tubería del reactor de la fuente del plasma hasta la cámara de reacción. Esto permite que muchas colisiones con las paredes del reactor, donde se pierden iones y electrones antes de reaccionar con el sustrato debido a la recombinación. Las colisiones de las especies del plasma con la superficie reducen significativamente el flujo de radicales que se dirige hacia el sustrato. Esto es primordial cuando el material del cual estará construida la tubería y la cámara de crecimiento del reactor, con el objetivo de reducir la probabilidad de recombinación de superficie. En el caso de superficies metálicas, se necesita mayor tiempo de dosis para gas reactante para asegurar la saturación en el ciclo ALD.

ALD de plasma directo

Para presente configuración, el plasma es generado por radio frecuencia (comúnmente a 13.56 MHz), entre dos electrodos paralelos. En este caso, un electrodo es energizado mientras el otro es aterrizado a tierra y, generalmente, el sustrato es

posicionado en el electrodo aterrizado. Se le llama “plasma directo” por qué el sustrato se coloca en unos de los electrodos que contribuyen a la generación del plasma. Los gases son introducidos a la cámara de crecimiento por el electrodo energizado (en forma de regadera) o por un lado de los electrodos. Durante el plasma directo, los flujos de los iones y radicales hacia la superficie de depósito puede ser muy alta, ya que las especies del plasma son generadas muy cerca de la superficie del sustrato. Esta configuración permite depósitos uniformes sobre toda el área del sustrato con dosis pequeñas de gas reactante.

ALD de plasma Remoto

En este caso, como su nombre lo indica, la fuente de plasma se ubica a remota distancia de del sustrato, de manera que el sustrato no participa en la generación de las especies de plasma. Esta configuración puede distinguirse de la ALD mejorada por radicales por el hecho de que el plasma todavía está presente sobre la superficie de deposición, es decir, las densidades de los electrones y los iones no han disminuido a cero. El plasma que se utiliza en esta configuración se le llama “downstream plasma”, porque es dirigido hacia abajo. Este plasma puede ser del tipo “afterglow” (donde la temperatura del electrón local es demasiado baja para ser ionizante) o aún puede estar activo (ionizante). Por lo tanto, el flujo de los radicales hacia el sustrato puede ser mucho mayor que para la ALD asistido por radicales. Además, en estas circunstancias, las condiciones del plasma y del sustrato pueden ser relativamente independientemente la una de la otra, lo cual, no es el caso del ALD de plasma directo. Por ejemplo, el caso del ALD de plasma directo, un cambio en la temperatura del sustrato afecta la temperatura del gas y consecuentemente la densidad de la fase gaseosa y la generación de especies por el plasma. El ALD asistido por plasma remoto permite mayor control de la composición y propiedades del plasma, que el ALD de plasma directo. Las propiedades del plasma se pueden optimizar fácilmente ajustando las condiciones de operación de la fuente de plasma y la posición del sustrato. Se pueden utilizar diferentes fuentes de plasma la configuración de plasma remoto, incluyendo, plasma por microondas, Resonancia Ciclotrónica (ECR) y plasmas por radio frecuencia inductivamente acoplados, este último es el más utilizado en este tipo de sistemas. El hecho de que la fuente de plasma y el sustrato estén separados permite fácilmente utilizar técnicas de diagnóstico in situ como elipsometría espectroscópica.

VENTAJAS Y BENEFICIOS DEL ALD ASISTIDO POR PLASMA

Mejora las propiedades de los materiales

Está reportado que, para algunos materiales y aplicaciones, el ALD asistido por plasma ofrece mejores propiedades que el ALD térmico en términos de densidad de película, contenido de impurezas y propiedades electrónicas. En la mayoría de los casos,

estas propiedades de los materiales son resultados son debido a la alta reactividad que ofrece el plasma.

Reduce la temperatura de depósito del sustrato

Las especies del plasma brindan a la superficie de depósito una alta reactividad, por lo que, se necesita de menor energía térmica en el sustrato para llevar a cabo las reacciones químicas de depósito. Esto significa que es posible depositar películas con temperatura de depósito que en el ALD térmico.

Aumenta las opciones de precursores y materiales

El hecho de que los radicales reactivos del plasma interactúen con la superficie de depósito permite el uso de precursores con alta estabilidad térmica y química. Por ejemplo, en el crecimiento de óxidos metálicos por ALD térmico, es necesario el uso de precursores de alta reactividad con el H_2O . Es decir, que experimenten fácilmente reacciones de hidrólisis. Aunque, este problema se puede solucionar con el uso de O_3 , el proceso de ALD asistido por plasma puede entregar aún más reactividad. Este proceso brinda soluciones cuando se deposita materiales que no son óxidos metálicos como nitruros y metales.

Buen control de estequiométría y composición de la película

Debido a las condiciones de no equilibrio del plasma, se puede inducir reacciones no térmicas en la superficie, lo que permite un mejor control en la química de la superficie y las especies incorporadas dentro de la película. Así mismo, el uso del plasma brinda variables adicionales con las cuales se puede ajustar la estequiometría y la composición de la película. Estas variables incluyen, la presión de operación, la potencia del plasma, tiempo de exposición del plasma, la mezcla de gases adiciones dentro del plasma y el voltaje de polarización.

Incremento del rango de crecimiento

Existen casos en los que las especies del plasma crean una densidad más alta de sitios reactivos en la superficie debido a la alta reactividad del plasma. Consecuentemente, esto puede producir mayor crecimiento por ciclo. Además, el plasma puede encender y apagar muy rápidamente, lo cual permite generar rápidamente especies reactivas del plasma y reduce el tiempo de purga. Por ejemplo, en el caso del crecimiento de óxidos metálicos donde se utiliza H_2O como agente reactante, los tiempos de purga son muy largos, lo que hace que el ciclo ALD dure más tiempo. La alta reactividad del plasma también beneficia en casos donde la nucleación es retardada.

Ventajas adicionales

La disponibilidad de una fuente de plasma en un reactor ALD permite hacer tratamientos in situ, como pretratamiento en la superficie del sustrato, para limpieza, oxidación y nitruración de los sustratos. También puede usarse para realizar tratamiento en películas ya depositadas y limpieza de las paredes del reactor (Profijt, et.al., 2011).

Diseño y construcción del sistema ALD térmico

En la literatura se reportan muchos trabajos de diferentes materiales y dispositivos realizados en sistemas ALD construidos en laboratorio, comúnmente llamados sistemas “hecho en casa”. El diseño de nuestro sistema ALD construido en la Universidad de Sonora se basa principalmente en el reportado por Tizando et al. (2012), con el cual es posible depositar distintos óxidos metálicos en películas ultradelgadas, nanolaminados con un control preciso de las capas internas y hasta dispositivos electrónicos como capacitores.

En la figura 12 se puede observar un diagrama esquemático del diseño del sistema ALD habilitado para realizar depósitos de películas delgadas de Al_2O_3 y ZnO . Podemos dividir el sistema en tres partes principales: el múltiple de válvulas, la cámara de crecimiento y las zonas de temperatura. El múltiple de válvulas cuenta con los cilindros donde están almacenados precursores, las válvulas ALD dosificadoras y el flujómetro básico que controla el flujo y la entrada del gas de purga. La cámara de crecimiento es un reactor cilíndrico de paredes calientes que está construida en acero inoxidable y el portamuestra tiene un diseño cilíndrico con dos posiciones de depósito distintas una de flujo directo y otra de flujo indirecto. Las zonas de temperatura se dividen en tres y son controladas independientemente de las demás: (1) cilindros de precursores, (2) líneas de gases y (3) cámara de crecimiento.

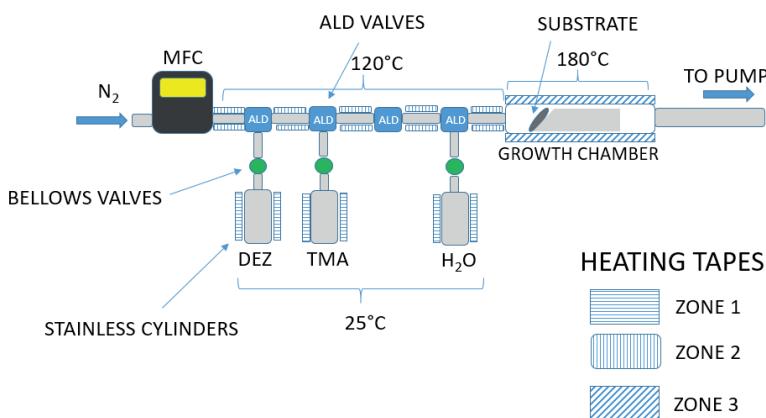


Figura 12. Esquema de sistema ALD térmico con reactor de paredes calientes utilizado para crecimiento de depósitos de óxidos metálicos (Romo-García, et.al., 2019).

Para garantizar que la cámara de crecimiento y el portamuestra funcionarían de una manera adecuada con respecto al flujo de los gases en los depósitos. Se procedió a realizar una simulación utilizando el software COMSOL. La figura 13 muestra la simulación de (A) magnitud de la velocidad y (B) magnitud del vórtice.

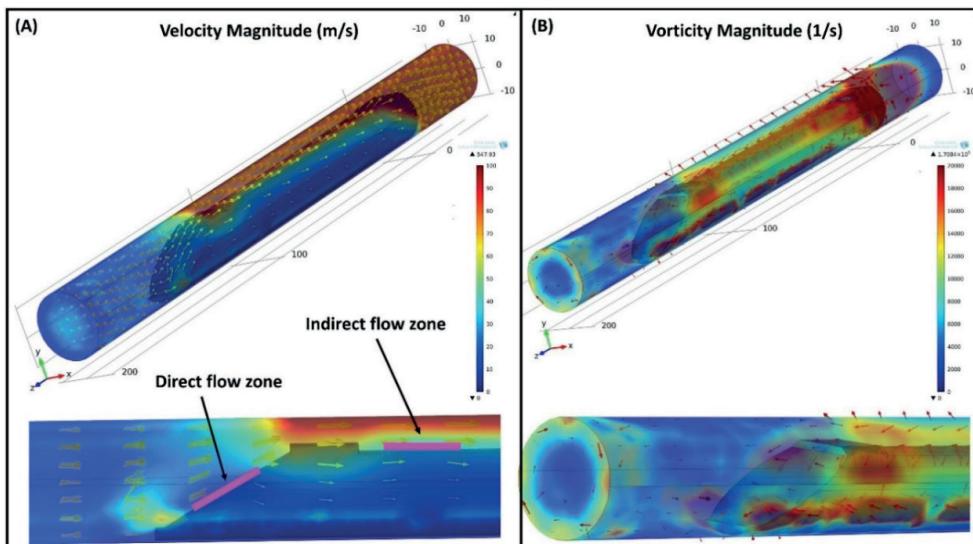


Figura 13. Simulación del flujo de los precursores dentro de la cámara de reacción del ALD Térmico durante un depósito. (A) Magnitud de la velocidad (B) Magnitud de la Vorticidad.

Para analizar el efecto del flujo sobre muestras posicionadas con un flujo de precursor directo e indirecto, se analizó la magnitud de la velocidad con un pulso de precursor, para las condiciones de simulación se usaron 100 sccm (correspondientes al pulso del precursor), presión total de 10 mTorr aplicando 180 °C en las paredes del reactor. Se encontró que la muestra colocada en un ángulo de 30 grados con respecto al soporte normal de la muestra está expuesta a un contacto directo con el flujo del precursor, el ángulo inclinado se diseñó con el propósito de mejorar el ciclo de y la adición del precursor en la muestra. Con respecto a la muestra colocada totalmente horizontal sobre el portamuestra, se encontró que está expuesta a un flujo de precursor indirecto, esto se diseñó con el fin de comparar los efectos de crecimiento entre directa e indirecta en la exposición al flujo. Por otra parte, se encontró y aumento del flujo de precursores en la zona de flujo indirecto, debido a una reducción del área y la conservación de la masa. La conservación de masa significa que la tasa de flujo másico en el tubo debe ser constante en cualquier posición a lo largo del tubo. Esto también se puede expresar por la siguiente ecuación (3):

$$\dot{m} = \rho \dot{V} = \text{constante} \quad (1)$$

Donde p es la densidad del fluido y V es la velocidad del flujo volumétrico. La Figura 13(B) muestra la magnitud de vorticidad del precursor que fluye a través de la cámara en la condición de dosis del precursor, donde se puede apreciar un aumento de la vorticidad alrededor del portamuestra debido a los cambios en la velocidad del flujo. Una vez realizado este estudio, se procedió a la construcción del sistema ALD térmico.

Construcción del sistema ALD en la Universidad de Sonora

En la figura 14 se muestra la elaboración de la construcción del sistema ALD y en la figura 15 se muestra el sistema ya terminado, listo para realizar depósitos.

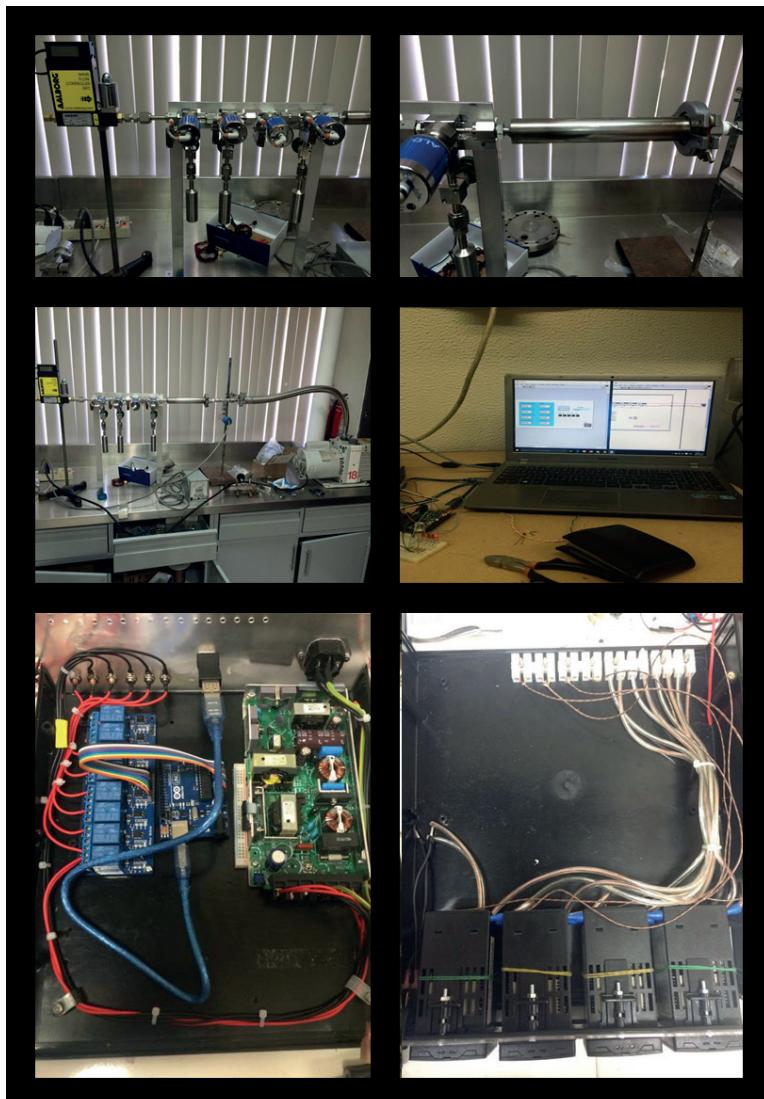


Figura 14. Construcción del sistema ALD Térmico.



Figura 15. Sistema ALD Térmico completo y funcional.

Caracterización del sistema ALD con depósitos de Al_2O_3

Los depósitos de las películas de alúmina se realizaron sobre obleas de silicio con la finalidad de demostrar las características de depósito de la técnica ALD. El ciclo de depósito para el crecimiento de Al_2O_3 se muestra en la figura 16.

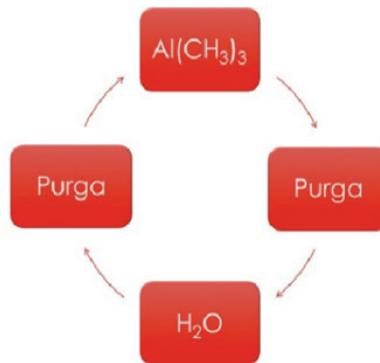


Figura 16. Ciclo ALD para el depósito de óxido de aluminio.

El crecimiento del material se realizó a 240 ciclos ALD, bajo condiciones constantes de temperatura: la cámara de reacción a 200 °C, los precursores a temperatura ambiente (25 °C) y las líneas de conducción a 120 °C. La presión en el sistema se mantuvo a 1mTorr. Se utilizó N₂ como gas de purga, trimetilaluminio (TMA) como precursor y agua desionizada como reactante. El mecanismo de reacción del depósito de Al₂O₃ se muestra en la figura 17.

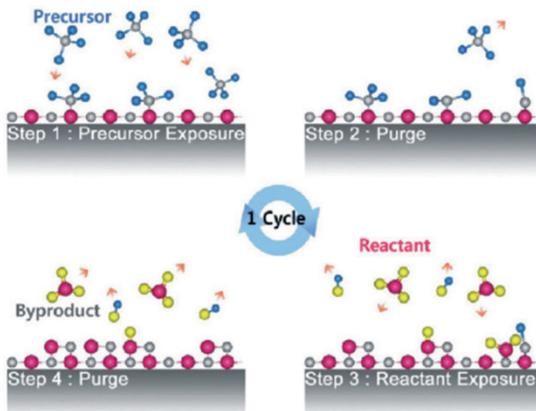


Figura 17. Mecanismo de reacción para realizar el depósito de óxido de aluminio utilizando la técnica de ALD térmico. (Secuencia de arriba abajo y de izquierda a derecha (Saleem, et.al., 2014).

Los sustratos se colocaron en diferentes puntos del porta muestras de manera que el sustrato A estuviera en contacto directo al flujo de gases y el sustrato B en contacto indirecto (como se muestra en la Fig. 18), con el objetivo de demostrar las características únicas de la técnica ALD.

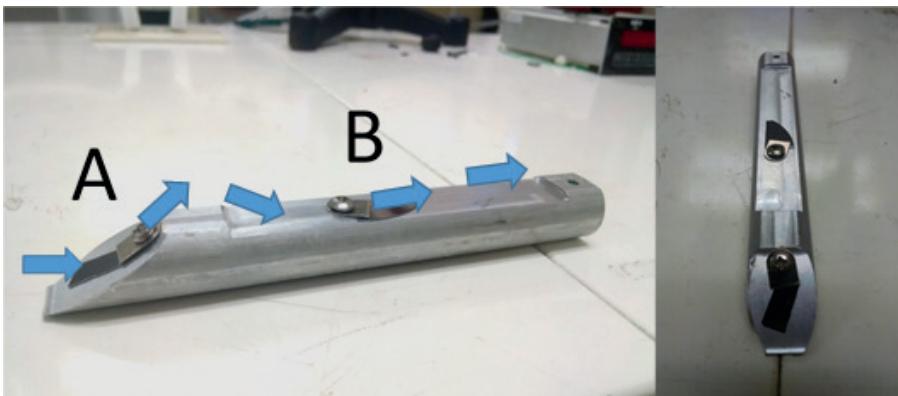


Figura 18. Porta muestra diseñado para obtener dos depósitos con flujos diferentes (A) flujo directo y (B) flujo indirecto.

Posteriormente los espesores de las películas fueron medidos utilizando un elipsómetro laser de Phillips modelo PZ2000 con láser de Helio-Neón con una longitud de onda de 632.8 nm. Utilizando el índice de refracción de la alúmina en película delgada de 1.67 y 3.87 para el silicio. Se realizaron las mediciones en 16 puntos diferentes de la muestra utilizando una matriz de 4x4 para analizar el espesor de la película en un área de 1 cm². Estas mediciones fueron graficadas usando Wolfram Mathematica 9.0 para observar la morfología de la película delgada, las cuales se observan en la figura 19. La media de las 16 mediciones para el espesor de la muestra A fue 29.4 nm y para la muestra B

fue 28.5 nm, con lo que se obtiene una diferencia de espesor entre las muestras de 0.9 nm. La uniformidad que presentan los depósitos y la pequeña diferencia de espesores entre las muestras A y B que se observó en las mediciones, confirman que el depósito de las películas delgadas de alúmina utilizando el sistema ALD fabricado en laboratorio presenta auto saturación y auto limitación con respecto a los disparos secuenciales de los precursores y no depende de la dirección del flujo o del tiempo de contacto con la superficie. Además, el rango de crecimiento de las películas delgadas de Al_2O_3 que fue de alrededor de 1 Å/ciclo corresponde a lo revisado en la literatura (Dillon, et.al, 1995).

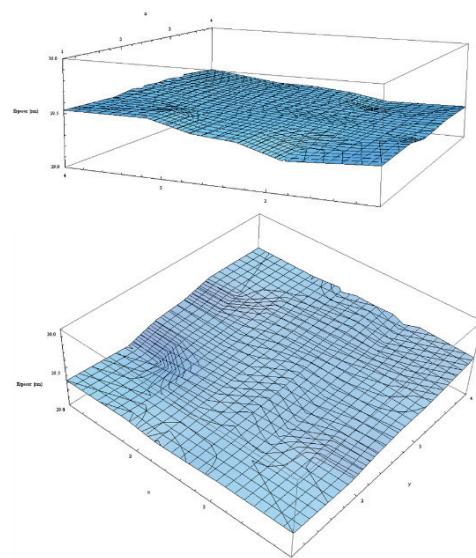


Figura 19. Simulación de la superficie del depósito de aluminio tomando como referencia 16 puntos diferentes en un área de un 1 cm^2 .

Recubrimiento de nanopartículas de silicio con Al_2O_3 por ALD

Nanopartículas de silicio en solución coloidal de aproximadamente 4 nm de diámetro fueron depositadas sobre un sustrato de silicio por el método de spin-coating a 400 RPM y temperatura ambiente, con el objetivo de obtener una película delgada en la que las nanopartículas de silicio estuvieran uniformemente distribuidas en toda el área del sustrato.

Las películas de nanopartículas silicio se sometieron a un depósito ALD de alúmina. El crecimiento del material para todas las películas se realizó a 40 ciclos bajo condiciones constantes de temperatura: la cámara de reacción a 180 °C, los precursores a temperatura ambiente (25 °C) y las líneas de conducción a 120 °C. La presión en el sistema se mantuvo a 1mTorr. Se utilizó N_2 como gas de purga, trimetilaluminio (TMA) como precursor y agua desionizada como reactante. A una de las películas de nanopartículas no se le realizó depósito ALD para que se utilizara como muestra de referencia. Dos películas de

n nanopartículas de silicio sometidas a 40 ciclos ALD de Al_2O_3 y la muestra de referencia fueron medidas con un Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) JEOL JSPM-4210 para analizar la morfología de la superficie. Las mediciones del AFM se observan en la figura 20.

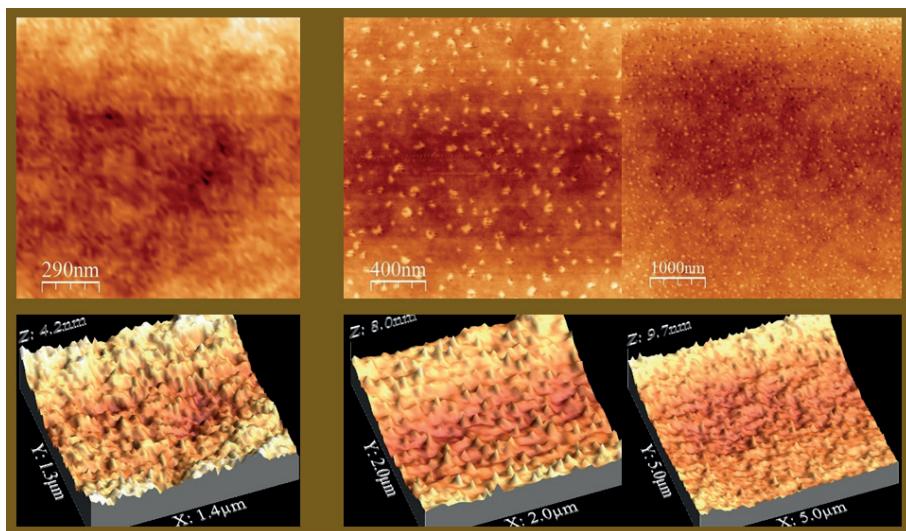


Figura 20. Nanopartículas de silicio recubiertas con 40 ciclos ALD de alúmina.

En la figura 20, se aprecia que las películas b y c, que fueron sometidas a un depósito ALD de óxido de aluminio, mantienen la morfología de las nanopartículas de silicio. Se observa como el depósito de Al_2O_3 es uniforme en toda el área de la película respetando el tamaño de la nanopartícula silicio y cubriendo con el mismo espesor toda la superficie.

Depósito de película delgada de ZnO

Para realizar los depósitos de óxido de zinc primeramente fue necesario realizar la caracterización de tiempo de dosis de saturación (véase en el capítulo de fundamentos). Se realizó una serie de siete depósitos cortos (50 ciclos) variando el tiempo de dosis del precursor Dietilzinc (DEZ) de la siguiente forma: 20, 50, 70, 80, 90, 100 y 120 ms. Los demás parámetros se mantuvieron fijos en todos los depósitos como se muestra a continuación: temperatura de precursores 25 °C, líneas de gases 120 °C y cámara de crecimiento 180 °C; la presión del sistema se mantuvo a 10^{-3} torr, el tiempo de dosis de H_2O a 100 ms y la purga para ambos precursores fue de 5 s. Con este estudio se obtuvo como resultado el tiempo óptimo de dosis para el DEZ a 100 ms y un rango de crecimiento de 1.55 Å/ciclo, como muestra la figura 21.

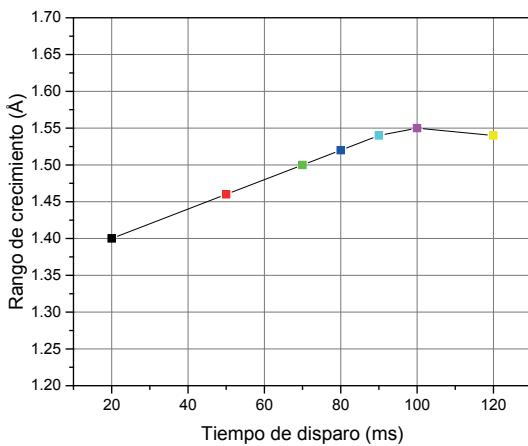


Figura 21. Grafica de tiempo de dosis ideal para el DEZ en un depósito de ZnO.

Se realizaron depósitos de 230 ciclos de DEZ/H₂O sobre obleas de silicio y sobre vidrio Corning. Se eligió uno de los depósitos sobre silicio para ser analizado mediante la técnica de SEM, usando un JEOL JSM-7800F. Se realizó captura de imágenes de sección transversal usando electrones secundarios y análisis EDS con el objetivo de conocer la composición de la película. En la figura 22 se observa la imagen de sección transversal de la película de ZnO, la cual muestra un espesor de 35.6 nm en sus extremos y en el centro 38.8 nm. El espesor de la película obtenido en SEM resulta muy cercano a lo esperado con el rango de crecimiento de 1.55 Å/ciclo, además se observa una película uniforme a lo largo del área analizada.

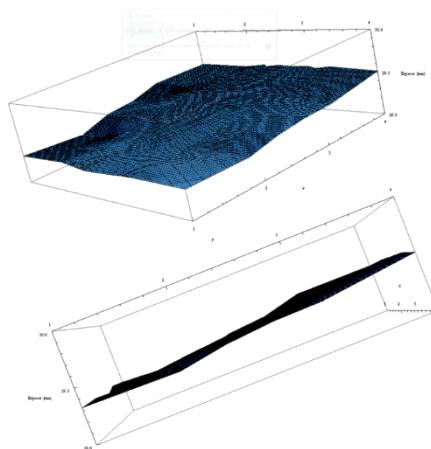


Figura 22. Imagen sección transversal de película delgada de ZnO

El análisis de EDS se realizó de dos maneras: mediante un barrido desde el sustrato hasta sobre pasar la película y un análisis puntual. En la figura 23 se muestra el análisis del barrido de una distancia de 1200 nm, empezando en una sección del sustrato, pasando por la película y terminando en el aire (de izquierdo a derecha). En la gráfica se observa como al inicio se obtiene una señal muy alta de silicio y una señal débil de oxígeno, debido al sustrato y al óxido nativo que se forma en él, cuando el barrido pasa por la película se muestra la señales que corresponden al ZnO, aparece la señal de zinc y la señal de oxígeno aumenta; la señal de silicio se pierde completamente cuando pasa por la película y las tres señales se pierden cuando sobre pasamos la muestra. En el análisis puntual EDS, se observan como las tres señales de Si, O y Zn se muestran con muy buena intensidad en la figura 23(b).

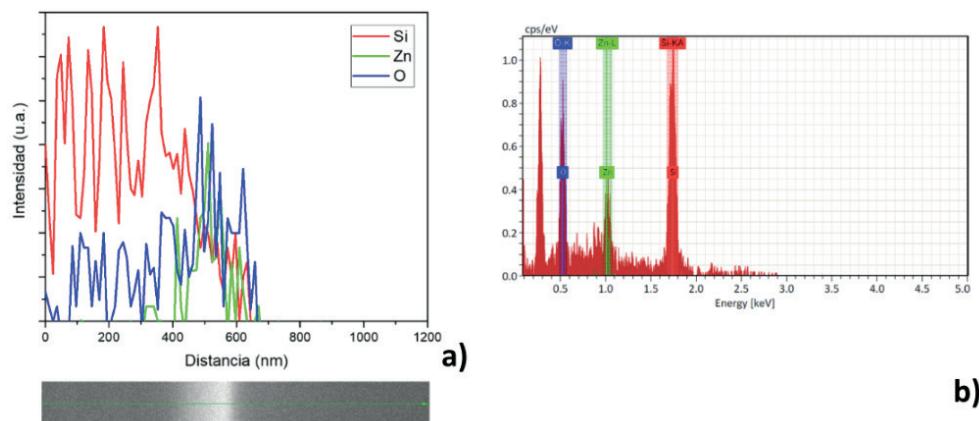


Figura 23. (a) Análisis EDS en un barrido de 1200 nm desde el sustrato, pasando por la película de ZnO hasta llegar al aire. (b) análisis puntual EDS de la película de óxido de zinc.

Los depósitos sobre vidrio Corning se realizaron con el objetivo de obtener un depósito de película de ZnO sobre un sustrato transparente para hacer el análisis de espectroscopia de absorción de UV-Vis. El análisis se realizó en un rango de los 300 a los 800 nm de longitud de onda en absorbancia y transmitancia, como se muestra en la figura 24. En la gráfica se observa como la película tiene una transmitancia por arriba del 80% para el rango visible y como absorbe el UV. Usando el método de Tauc (Viezbicke, et.al., 2015), se estimó el band gap óptico del ZnO obteniendo 3.3 eV que corresponde a lo reportado en la literatura.

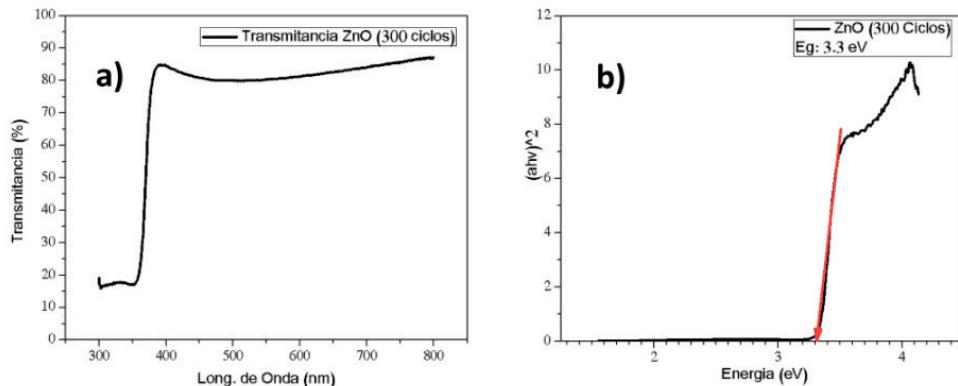


Figura 24. (a) porcentaje de transmitancia de radiación UV-Vis en la película de ZnO. (b) Estimación de energía banda prohibida óptica de la película del ZnO utilizando el método de Tauc

DEPOSITO DE NITRUROS DEL GRUPO III

Construcción sistema ALD Asistido por plasma

Con relación al diseño de la cámara de reacción del sistema ALD térmico, la temperatura máxima de las paredes del reactor que podía alcanzar sin dañar los sellos de neopreno usados en la compuerta es de 250 °C. Para realizar depósitos de películas de nitruros utilizando N₂ o NH₃ como reactantes necesitamos alcanzar la temperatura de disociación de estos gases. Para el NH₃ es de 750 °C y la del N₂ está por encima de los 2000 °C. Los sistemas ALD están diseñados para trabajar en temperaturas relativamente bajas (menores a 400 °C), para fabricar depósitos de películas delgadas con un sistema ALD térmico es necesario alcanzar temperaturas muy altas para lograr la disociación de los gases y que se lleve a cabo la reacción en la superficie del sustrato. Para superar esta limitante, por lo general se utiliza una fuente de plasma acoplado al sistema ALD térmico. Con la fuente de plasma, se obtiene la energía suficiente para alcanzar la disociación de los gases utilizados como reactivos. El plasma produce la generación de especies altamente reactivas que sirven para formar enlaces en los sitios disponibles en el sustrato.

Para el caso del presente trabajo, se utilizó una fuente de microondas para generar plasma de alta densidad y usar la configuración de una combinación entre ALD por plasma remoto y ALD mejorado por radicales. La fuente utilizada es un sistema “Downstream plasma” comercial fabricado por la empresa GAE & Mugge (<https://www.muegge-gerling.de>) de 1200W generados por un magnetrón a 2.45 GHz, el sistema cuenta con un directorio de onda, aislador de microonda mediante flujo de agua, modulador de onda de tres mandos, aplicador de plasma y pared de corto circuito. En la figura 25 se puede observar un dibujo esquemático del sistema “Downstream plasma” con todos sus componentes conectados y etiquetados.

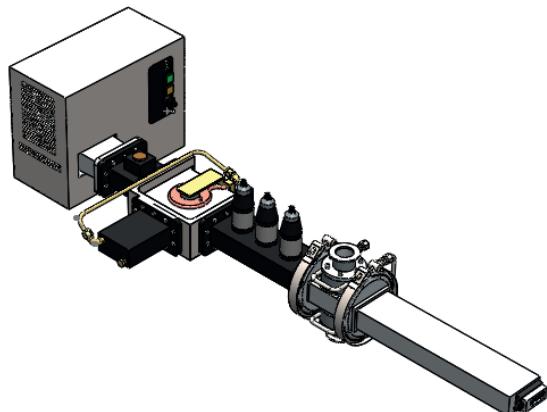


Figura 25. Sistema “Downstream plasma” utilizado para la fabricación del ALD asistido por plasma.

El sistema de generación de microondas se adaptó al conector múltiple de válvulas ALD con todos sus componentes, realizando algunas modificaciones en sus conectores. El múltiple de válvulas con sus modificaciones se muestra en la figura 26, donde se puede observar la pieza fabricada exclusivamente para la adaptación para que estos sistemas trabajaran en conjunto.

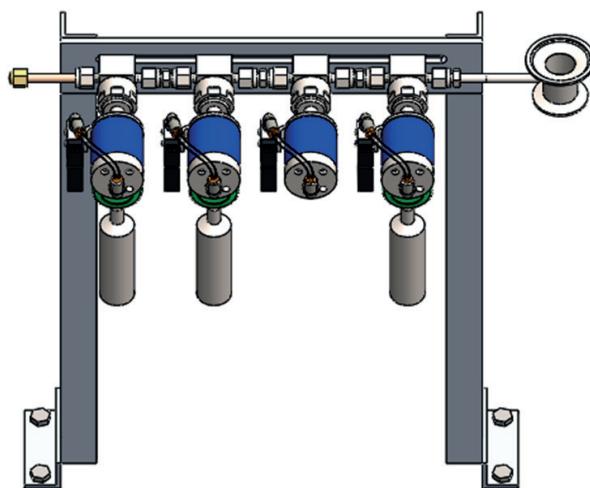


Figura 26. Múltiple de electroválvulas ALD

Para la modificación del sistema ALD se diseñó y construyó una nueva cámara de reacción para una ventana de trabajo en la formación de radicales. Siguiendo la tabla de probabilidad de recombinaciones de los radicales para los diferentes materiales mostrados en la sección de fundamentos. Se tomó la decisión de fabricar la cámara de reacción y el portamuestra en materiales de acero inoxidable y cuarzo, ya que estos dos materiales son los que presentaban la menor probabilidad de recombinación. La cámara se diseñó como un reactor vertical de paredes calientes usando cintas térmicas con tapas de acero inoxidable, en la figura 27 se observa el dibujo esquemático.

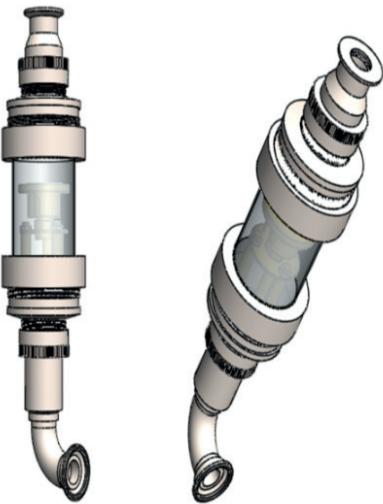


Figura 27. Cámara de reacción del sistema ALD asistido por plasma.

Una vez fabricada la cámara de crecimiento se procedió a armar el sistema completo y realizar las pruebas de vacío, flujos, control de temperatura, etc. En la figura 28 se puede observar el sistema completo.



Figura 28. Sistema ALD asistido por plasma completo y funcional.

Crecimiento de películas delgadas de nitruros del grupo III por ALD asistido por plasma de microondas

Después de realizar las pruebas necesarias de puesta en marcha para condiciones funcionales del sistema ALD asistido por MW. Se procedió a realizar depósitos de GaN e InN. Se eligieron tres muestras para realizar las caracterizaciones necesarias para

conocer las propiedades de composición química, morfología y respuesta luminiscente de los materiales. Se escogieron dos muestras de nitruro de galio (GaN-8 y GaN-9) y una de InN (InN-2), las tres películas fueron crecidas sobre sustratos de silicio usando 1100 ciclos ALD. Las condiciones de depósito para cada una de las películas se pueden observar en la siguiente tabla 2.

Tabla 2. Condiciones de depósito de los nitruros binarios del grupo III usando el ALD asistido por plasma de microondas.

Muestra	Precursos	Temperatura (°C)	Potencia MW	Dosis precursor/purga	Dosis reactante/purga
GaN-8	TMG/N ₂	Precursor: -15 Líneas gas: 120 Cámara: 230	25% (300W)	30 ms/15 s	30 s/15 s
GaN-9	TMG/forming gas	Precursor: -15 Líneas gas: 120 Cámara: 230	25% (300W)	30 ms/15 s	30 ms/15 s
InN-2	TMI/N ₂	Precursor: 50 Líneas gas: 70 Cámara: 230	25% (300W)	50 ms/15 s	30 ms/15 s

En la figura 29, se observa los depósitos obtenidos de los experimentos previamente mencionados en la tabla 2. Como se puede observar a simple vista, los depósitos presentan uniformidad de depósito a lo largo de toda el área del sustrato, además se muestra una película con un color característico de los depósitos.

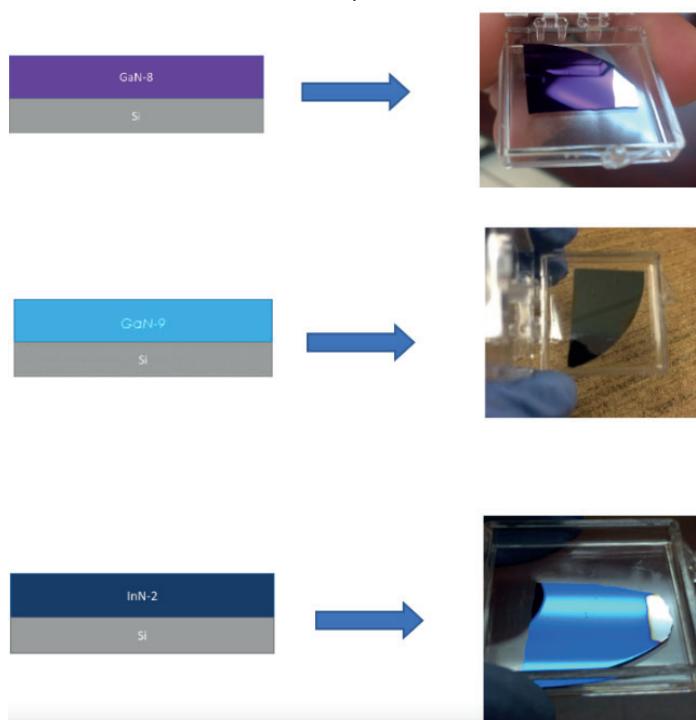


Figura 29. Depósito de película delgada de los nitruros del grupo III. (Arriba) nitruro de galio con plasma de N₂, (centro) de nitruro de galio con plasma de "forming gas". (Abajo) nitruro de indio con plasma de N₂.

Crecimiento de películas delgadas de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

Una vez controladas las condiciones de depósito de los nitruros GaN e InN se procedió a realizar películas del ternario InGaN. Se escogieron las muestras InGaN-4 e InGaN-650. La muestra InGaN-4 se diseñó en base a dos bicapas de 600 ciclos (300 ciclos de GaN seguidos de 300 ciclos de InN) y la InGaN-650 está compuesta de 650 bicapas de InN y GaN en una relación de 1:1 ciclos (1 ciclo de GaN seguido de 1 ciclo de InN). Las condiciones de depósito de estas dos muestras del ternario se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Condiciones de depósito de los nitruros ternarios del grupo III usando el ALD asistido por plasma de microondas.

Muestra	Precursosores	Temperatura (°C)	Potencia MW	Dosis precursor/purga	Dosis reactante/purga
InGaN-4	TMG/N ₂ TMI/N ₂	Precursor TMG: -15 Precursor TMI: 50 Líneas gas: 60 Cámara: 230	25% (300W)	30 ms/15 s 30 ms/15 s	30 s/15 s 30 s/15 s
InGaN-650	TMG/N ₂ TMI/N ₂	Precursor TMG: -15 Precursor TMI: 50 Líneas gas: 70 Cámara: 230	25% (300W)	30 ms/15 s 30 ms/15 s	30 ms/15 s 30 s/15 s

En la figura 30, se observa los depósitos de los ternarios obtenidos de los experimentos previamente mencionados en la tabla 3. Al igual, que los depósitos de los materiales binarios, en estas dos muestras del ternario se observa que también presentan uniformidad de depósito a lo largo de toda el área del sustrato.

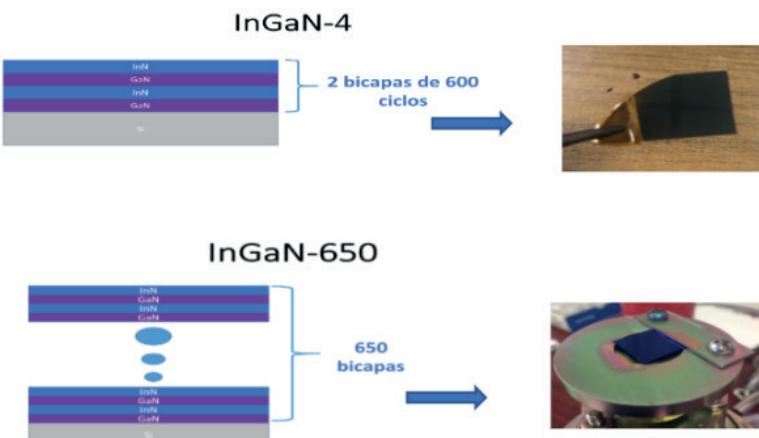


Figura 30. Depósito de películas InGaN-4 y InGaN-650.

Análisis de la morfología de las películas por Microscopía Electrónica de Barrido

En la figura 31 se muestra el análisis SEM de la primera película delgada de nitruro de galio etiquetada GaN-8. En la parte izquierda se observa la sección transversal de la película y en la parte derecha la superficie de la muestra. Podemos determinar que el espesor de la película está entre los 50 y 70 nm con los resultados de la imagen de la sección transversal y que el depósito de la película es uniforme y libre de islas de depósito. La superficie muestra un depósito muy uniforme, como es característico de un depósito ALD.

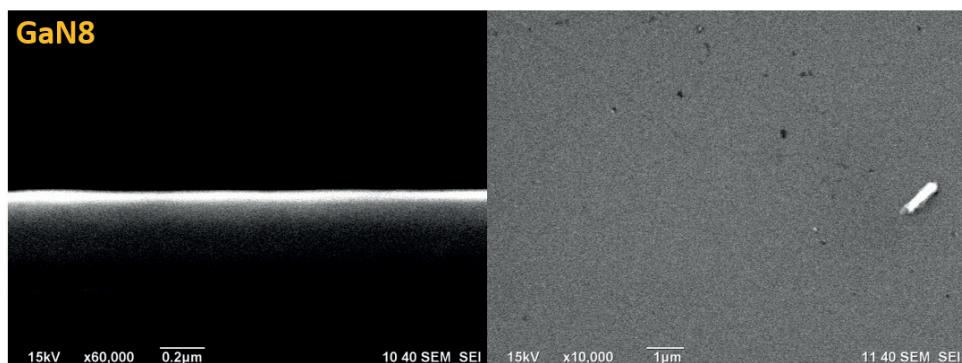


Figura 31. Vista de sección transversal y vista superior de la muestra GaN8.

En la figura 32 se observa la muestra InGaN-4, formada por dos bicapas de nitruro de galio y nitruro de indio de 300 ciclos ALD. Es importante resaltar que la medición de sección transversal de la muestra InGaN4 no fue tan buena como la GaN8, de manera que determinar el espesor de la película es mucho más complicado. Sin embargo, el depósito es muy homogéneo como se observa en la imagen de la derecha.

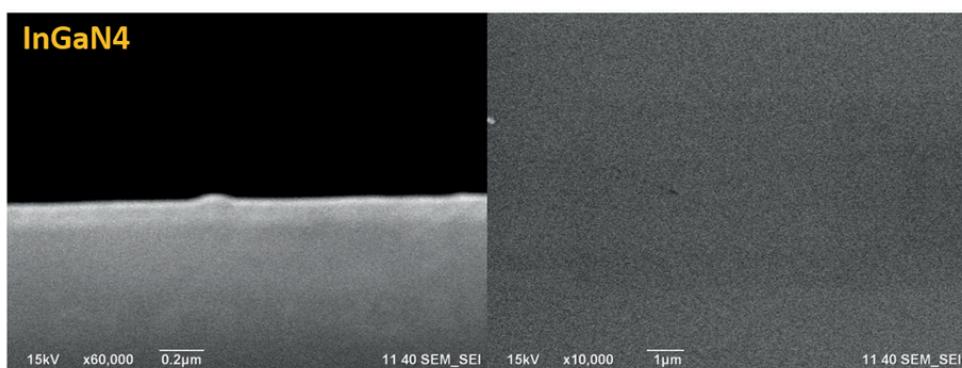


Figura 32. Vista de sección transversal y vista superior de la muestra InGaN4.

En la figura 33 se observa del depósito InGaN-650 formada por 650 bicapas de nitrógeno de galio y nitrógeno de indio de 1 ciclo ALD cada una. Se muestra su sección transversal y una imagen de la superficie al igual que el ternario de la imagen anterior. A diferencia de la muestra de InGaN-4, en este análisis podemos determinar con mayor claridad el espesor de la película que se encuentra en el rango de los 80 a 100 nm, al igual que el InGaN anterior la superficie se muestra muy uniforme y libre de imperfecciones.

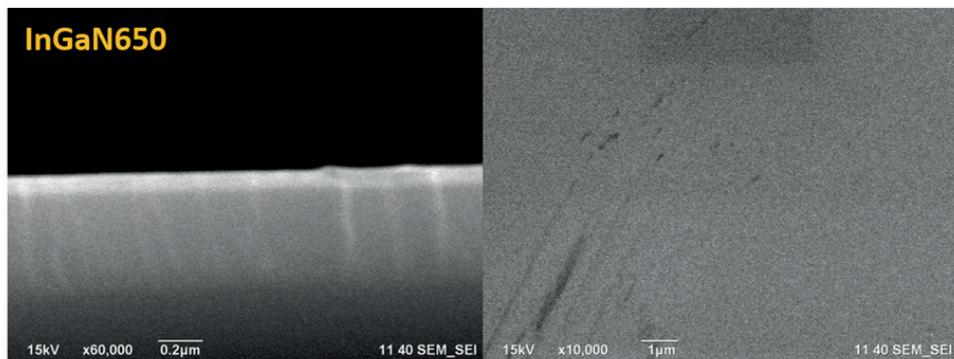


Figura 33. Vista de sección transversal y vista superior de la muestra InGaN650.

Análisis comparativo de las muestras de los compuestos binarios y los ternarios de los nitruros del grupo III

Se realizó un estudio cuantitativo y cualitativo mediante Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS) para determinar la composición química y la estequiometría de las muestras de los nitruros binarios y el ternario. Primeramente, se realizó un análisis comparativo de las ventanas de alta resolución XPS de los principales elementos que componen a los nitruros binarios de las muestras InN-2, GaN-8 y GaN-9 y el ternario InGaN-650. Se realizó el ajuste de todos los espectros tomando como referencia el C 1s de todas las muestras y fijarlo en los 284.8 eV de energía de enlace, como se muestra en la figura 34. Esto, con el objetivo de analizar corrimientos de energía de enlace de las señales de los elementos de las diferentes muestras. A pesar de que existe una clara diferencia entre la intensidad de la señal de C 1s de todas las muestras, se observa como los espectros fueron ajustados con éxito y que la forma del pico de todas las señales mantiene una similitud en todas ellas.

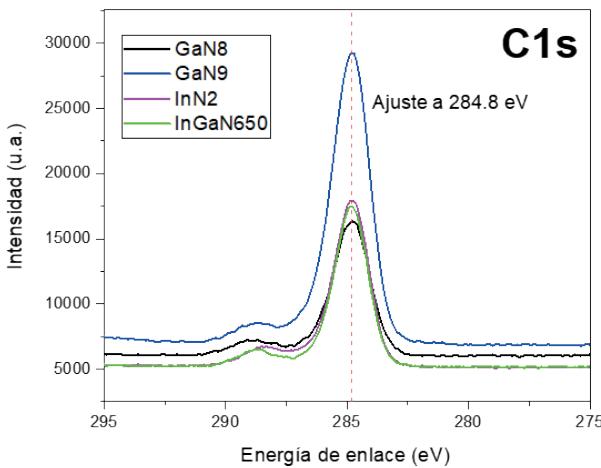


Figura 34. Ajuste de ventana de alta resolución del C 1s a 284.8 eV de energía de enlace de los nitruros binarios y el ternario InGaN.

En la figura 35 se observa una comparación de la señal de N 1s entre los nitruros GaN-8, GaN-9 e InGaN-650. Así mismo, la comparación de la muestra InN-2 y la del ternario InGaN650. En la figura 35(a), se puede apreciar que los nitruros binarios tienen un ligero corrimiento hacia mayor energía de enlace (alrededor de 1 eV) y mantienen una señal más intensa que el ternario. En el caso del GaN-8 se observa un pico mucho más intenso y ancho que los demás. Además, presenta una pequeña señal entre los 394-393 eV que en las otras dos películas no se logra apreciar tan definidamente. La ligera deformación del pico N 1s y su anchura en el caso de los nitruros que presentan composición de Ga es debido a una señal Auger de este elemento en los 393 eV (Kushvaha, et.al. 2014). En la figura 35 (b) se observa que la señal de N 1s de la película de InN es mucho menos intensa y angosta que la del ternario. Así mismo, se aprecia un amplio corrimiento entre las dos señales (> 3 eV), el InN está centrado en los 399.5 eV, mientras que el ternario se encuentra en los 396 eV.

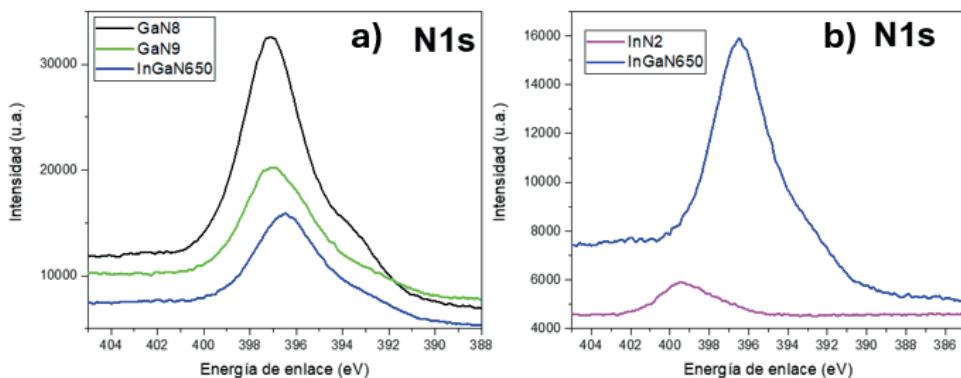


Figura 35. (a) Comparación de la señal de N 1s entre los nitruros GaN-8, GaN-9 e InGaN-650. (b) Comparación de la señal N 1s entre InN-2 y InGaN-650

La figura 36 muestra la comparación de la señal del doblete de Ga 2p y la de Ga 3d para las películas que contienen Ga y la señal del doblete In 3d de las películas que contienen In. En la figura 36(a) se observa que la señal de la muestra GaN-8 es mucho más intensa que las otras dos muestras y presenta una deformación que se eleva desde los 1130 hasta los 1140 eV que las demás películas no presentan. No se observa un corrimiento en la energía de enlace de los picos de Ga 2p que sea de consideración. La comparación de la señal Ga 3d se observa en la figura 36(b), esta comparación es muy importante cuando se analizan muestras de GaN, ya que debido a la posición del pico se puede diferenciar entre un nitruro de Ga y un óxido de Ga. A mayor energía de enlace del Ga 3d (mayor a los 21 eV) se puede determinar que esa señal corresponde al enlace Ga-O y a menor energía se puede considerar al enlace Ga-N (Kumar, et.al., 2017). En este caso, los picos Ga 3d de los nitruros binarios se encuentran centrados en la misma posición, pero el ternario está recorrido por lo menos 3 eV a energía de enlace menor y la señal del pico es mucho más ancha que las de las otras películas. Esto puede deberse a que la presencia del InN en el compuesto promueva o facilite la formación del enlace Ga-N en el ternario. En la figura 36(c) muestra la comparación señal del doblete In 3d de las películas InN-2 e InGaN-650 donde se observa un ligero corrimiento de la señal menor a los 0.5 eV entre el ternario y el binario, pero a pesar de esto, la distancia entre sus picos se mantiene muy similar.

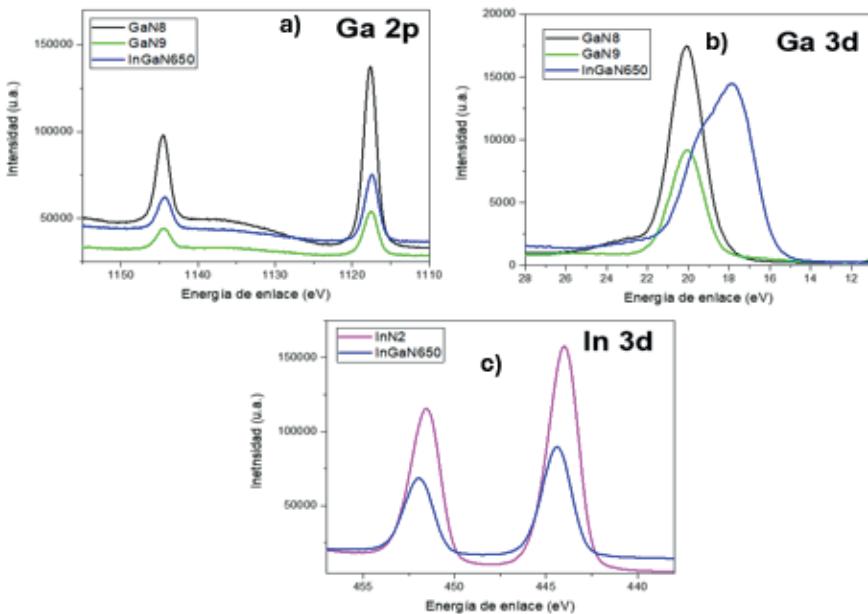


Figura 36. Comparación de las señales Ga 2p (a) y Ga 3d (b) de las muestras GaN-8, GaN-9 e InGaN-650. (c) Comparación de la señal In 3d entre la muestra InN-2 e InGaN-650.

Análisis de la composición química cualitativo y cuantitativo de las muestras de los nitruros binarios InN-2 y GaN-8

Se realizó un estudio profundo de la composición química de las muestras InN-2 y GaN-8, todas las intensidades de las líneas de fotoemisión fueron determinadas haciendo uso de un modelado para el ajuste de los picos. El modelado fue realizado empleando una línea base activa considerando una combinación de tipo Shirley y tipo Tougaard (Herrera-Gomez, et.al., 2014). Se realizó un estudio de las señales internas las cuales contribuyen en la forma del pico y sus posibles interacciones con otros elementos para ambos nitruros.

Primero discutiremos la película GaN-8. En la figura 37(a) se muestra el espectro XPS de alta resolución de la señal C 1s, donde se puede apreciar que además de la señal del carbono adventicio (284.8 eV) se presenta una pequeña señal a mayor energía de enlace alrededor de los 288 eV, esta señal puede ser asignada a la energía de enlace entre el carbón y el nitrógeno. En la figura 37(b) se muestra el pico N 1s, el cual, presenta dos señales internas una correspondiente al nitrógeno enlazado al galio y una señal más débil hacia menor energía de enlace correspondiente a una señal Auger Ga LMM. En las figuras 37(c) y 37(d) se muestran las señales correspondientes a las señales de Ga. En la señal de Ga 3d se puede observar un pico bien definido centrado a una energía de enlace menor al 20 eV correspondiente a la señal del GaN y se observa una señal mucho más pequeña a mayor energía de enlace correspondiente al Ga_2O_3 (Kumar, et.al., 2017).

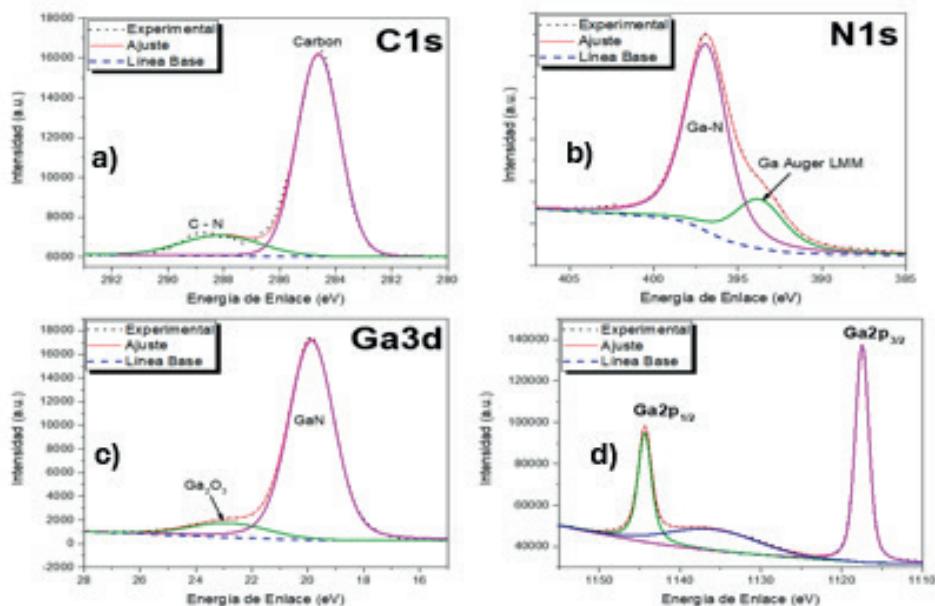


Figura 37. Deconvolución de los de las ventanas de alta resolución de los elementos la muestra GaN-8.

Los espectros de fotoemisión de alta resolución de los principales componentes de la película delgada de InN-2 se muestran en la figura 38. La ventana de alta resolución de la señal del C 1s se muestra en la figura 38(a), donde podemos observar que existen dos señales complementarias a una mayor energía de enlace, estas señales son correspondientes a enlaces de C con O en enlace covalente doble y sencillo. En la figura 38(b) se observa que la señal de N 1s muestra un pico bien definido correspondiente al enlace In-N, pero también presenta una pequeña señal a mayor energía de enlace que corresponde al enlace N con O. La señal que corresponde al indio se observa en la figura 38(c) que es la señal del doblete In 3d, en la que se puede observar dos señales internas distintas una mucho más intensa y definida que corresponde al InN y otra más pequeña correspondiente al In₂O₃. Al observar la constante presencia de la señal de oxígeno en los componentes principales de la película de InN, se procedió a analizar la ventana de alta resolución de la señal de O 1s, la cual se muestra en la figura 38(d), en la señal principal del O 1s claramente podemos observar que está compuesta por dos señales bien definidas, de las cuales una puede ser asignada al In₂O₃ y la otra a en pertenecer a un enlace oxigeno-carbono que puede ser asignado a un enlace del tipo sencillo o doble.

Haciendo un análisis de los nitruros binarios crecidos en por el sistema de ALD asistido por plasma de microondas podemos determinar que existe una contaminación de oxígeno en ambos nitruros. La presencia de estas impurezas se muestra ligera en el caso del GaN y considerable en el caso del InN.

Esta contaminación de los depósitos puede deberse a distintos factores, uno de ellos puede ser debido al vacío bajo que se alcanza con una bomba mecánica del tipo rotativa (10^{-3} Torr), motivo por el cual, existe un gran número de moléculas de oxígeno dentro de la cámara de crecimiento, las cuales pueden interactuar con los precursores y radicales. Otra razón, podría ser la limpieza del sustrato ya que está muy bien reportado que las obleas de silicio al contacto con la atmósfera desarrollan una pequeña capa de óxido nativo, que por lo general es de 2 a 3 nm. Situados en una escala de películas tan pequeñas formadas por otros elementos, esta contaminación juega un papel muy relevante en el crecimiento.

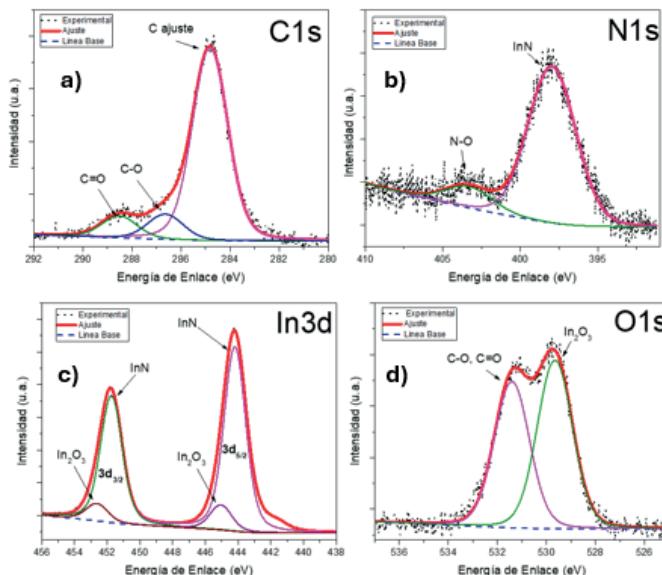


Figura 38. Deconvolución de los de las ventanas de alta resolución de los elementos la muestra InN-2.

Estudio cuantitativo de los nitruros binarios GaN-8, GaN-9, InN-2 y el ternario InGaN-650

El siguiente estudio se realizó para calcular la composición de porcentaje de los elementos principales en las películas de los nitruros del grupo III usando las ventanas de alta resolución XPS. Para desarrollar esta estimación de la composición se tienen que tomar en consideración algunos aspectos, como se describe a continuación: las intensidades de los picos no se considerarán como elementales estándar (que se realizaron bajo las mismas condiciones experimentales). En contraste, se usará una intensidad proporcional aplicando el Factor Relativo de Sensibilidad (RSF, *Relative Sensitivity Factor*). El cual, es independiente de la intensidad de excitación (flujo de fotones o corriente del haz). El RSF es muy utilizado en cuantificaciones por AES y XPS debido a su simplicidad. Se utilizará el área del pico principal del elemento a analizar I_i y se dividirá entre su RSF S_i para obtener su área proporcional $\frac{I_i}{S_i}$, con esto se obtendrá la fracción molar del elemento i , X_i . Si todos los

elementos n en la muestra son medidos por un pico específico cada uno, la suma de todas las áreas proporcionales o fracciones molares X_j con $j = 1 \dots n$ deben ser sumados hasta llegar a la unidad $\sum X_j = 1$ (Hofmann, 2012). Como se muestra en la siguiente ecuación (4):

$$X_i = \frac{\left(\frac{I_i}{S_i}\right)}{\sum_{j=1}^n \left(\frac{I_j}{S_j}\right)} \quad (2)$$

Esta expresión solo será válida si todos los elementos en la muestra son detectados, cada uno seleccionando un pico. En la tabla 4 se presentan los resultados de la cuantificación del porcentaje de composición relativa de los elementos principales en las muestras.

Tabla 4. Porcentaje de composición de las muestras GaN-8, GaN-9, InN-2 e InGaN-650.

Muestra	Elemento (señal)	Porcentaje de Composición
GaN-8	Ga (2p)	56%
	N (1s)	44%
GaN-9	Ga (2p)	46%
	N (1s)	54%
InN-2	In (3d)	63%
	N (1s)	37%
InGaN-650	Ga (2p)	24%
	In (3d)	32%
	N (1s)	44%

Como muestran los resultados de la tabla 4, para ambas muestras de GaN se observa una buena estequiométria entre Ga y N. Debe ser mencionado que en este análisis no se está considerando la contribución que agregan las impurezas en las muestras como el C y O. Como se demostró en la sección 4.6, en la muestra InN-2 se observa una contaminación considerable de oxígeno, la cual contribuye en todas las fotoemisiones, este puede ser el motivo del alto porcentaje de In en el InN en el cálculo. Con respecto al ternario $In_x Ga_{1-x} N$ podemos calcular el valor de x obteniendo un ternario con la siguiente composición $In_{0.57} Ga_{0.43} N$.

Preparación de muestra en SEM+FIB para obtener imágenes de Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) de la muestra GaN-8

Se preparó la muestra GaN-8 en el SEM+FIB para realizar la obtención de imágenes por TEM. Antes de realizar el nano maquilado en la muestra, es necesario depositar una capa metálica (en este caso usamos oro) protectora para asegurar que en el proceso

de desbaste no se dañe la muestra, dentro del SEM+FIB se agrega una capa protectora de carbono para mayor protección. En la figura 39, en la parte izquierda se observa los cortes realizados para conseguir un pequeño pedazo de la muestra que se desea analizar y a la derecha el resultado final del espécimen a analizar en el TEM.

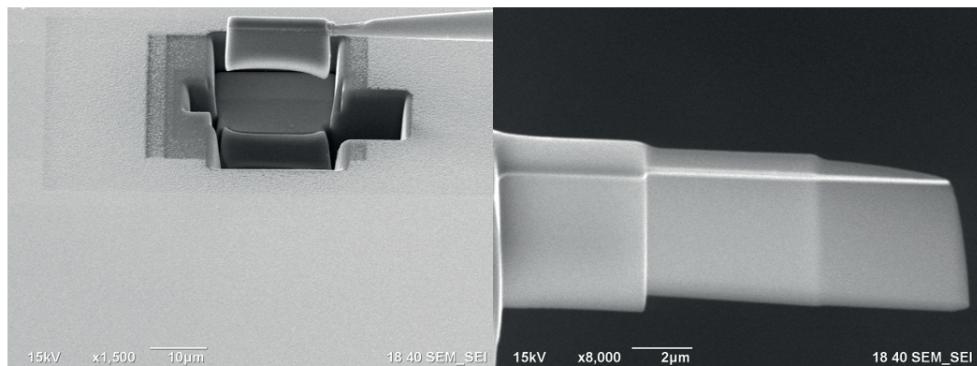


Figura 39. Preparación de la película de GaN de la muestra GaN-8, mediante Nano-maquinado utilizando el SEM+FIB.

En la figura 41 se muestra la imagen de TEM de la muestra GaN-8 previamente preparada en SEM+FIB, en la parte izquierda se observa la interface entre el sustrato de silicio, la capa de óxido nativo de dióxido de silicio y la capa de nitruro de galio y en la parte derecha se observa la imagen de alta resolución de TEM y se muestra el ordenamiento del patrón de crecimiento de la película de GaN.

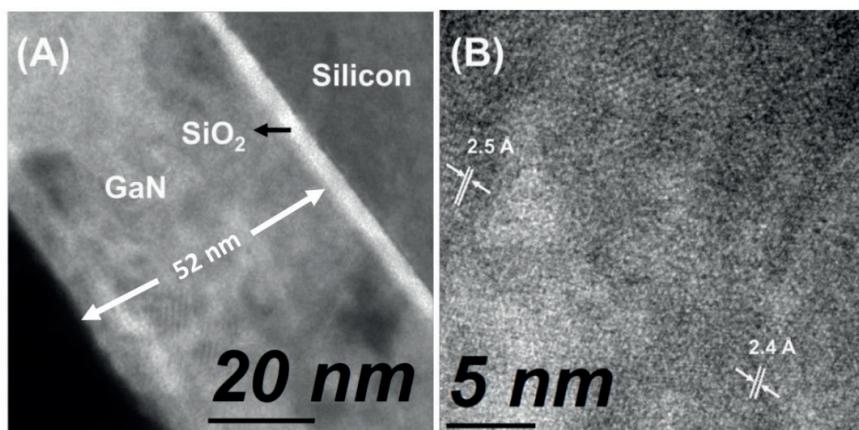


Figura 40. Imágenes d eHR-TEM de las interfaces de la muestra GaN-8

La figura 40(A) muestra la imagen de alta resolución de TEM de la interface entre el sustrato de silicio, una pequeña capa de dióxido de silicio (óxido nativo), la película delgada de GaN que presenta un espesor de 52 nm y la parte de la esquina izquierda corresponde a

la capa de Au que se depositó previamente al nano maquinado para proteger la película de GaN. En la figura 40 (B) se muestra el ordenamiento atómico de la película, se encontraron un ordenamiento con una distancia interplanar de 2.5 Å y 2.4 Å, que son correspondientes a los planos cristalinos (002) y (101) los cuales son característicos de la estructura hexagonal tipo wurtzita del GaN de acuerdo con su ICDD (00-050-0792). La formación de un patrón cristalino se encuentra embebida dentro de una matriz amorfa. Esto puede ser considerado como la formación de pequeños cristales de GaN en una matriz de Ga-O-N, de acuerdo con lo reportado por Ozgit et al.(2012).

Análisis de la respuesta óptica de la muestra GaN-8 mediante Catodoluminiscencia

El estudio de CL se realizó en un rango de 300-800 nm de longitud de onda. El espectro de CL de la película de GaN muestra una banda muy amplia que comprende todo el espectro visible sin mostrar la señal correspondiente a la señal del exitón del GaN en el rango de UV (alrededor de los 360 nm). Se realizó un estudio utilizando un modelado de perfiles gaussianos de las señales internas que complementan al pico amplio que corresponden a las longitudes de onda que resultan en la emisión blanca del GaN. Se calculó la contribución de cada pico interno con respecto al área total del pico principal y el área de cada pico interno con el objetivo de cuantificar la contribución de cada señal interna usando la siguiente ecuación (5):

$$\%C_{ie} = \frac{A_t}{A_{ie}} \cdot (100\%) \quad (3)$$

Donde $\%C_{ie}$ es el porcentaje de contribución de cada emisión individual, A_t es el área bajo la curva total de la emisión de la película y A_{ie} es el área bajo la curva de cada emisión interna. La figura 41 se observa el pico principal de la emisión de la película de GaN que comprende todo el espectro visible y el análisis de la contribución de cada una de las señales internas del pico. La contribución principal es la luminiscencia amarilla (YL, 545-585 nm) con un 42.3% de contribución, siguiendo por la luminiscencia verde (GL, 485-520 nm) con un 35.6%, la luminiscencia roja (RL, 615-660 nm) con una contribución de 19.8% y por último la contribución menor es la luminiscencia azul (BL, 400-425 nm) con una contribución de 2.2%. Reschchikov y Morokc (2005) reportaron un artículo en donde presentaban las propiedades luminiscentes de los defectos en el GaN, también, enlistaron los tipos de impurezas que causaban esas emisiones en el nitruro de galio, además de añadirles una nomenclatura dependiendo de la longitud de onda en la que emitían. En la tabla 5 se presentan la longitud de onda, la nomenclatura, el tipo de impureza o dopaje y la forma de la señal emitida que concuerdan con las señales encontradas en la deconvolución de la emisión de la muestra GaN-8.

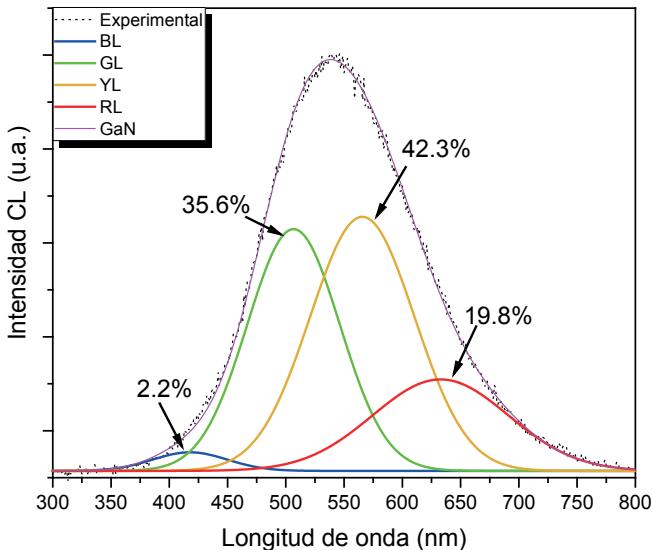


Figura 41. Deconvolución de la emisión de la muestra GaN-8, se muestran las cuatro emisiones que contribuyen a la luminiscencia. La mayor contribución se encuentra en el amarillo y el verde.

Tabla 5. Longitud de onda, nomenclatura, tipo de impureza o dopaje y la forma de la señal emitida que contribuyen a las emisiones del GaN (Reshchikov y Morkoç, 2005).

Longitud de Onda (nm)	Nomenclatura	Impureza o dopante	Forma de la señal
400 - 425	BL	Carbono	Amplia
485 - 520	GL	Oxígeno	Amplia
545 - 585	YL	Carbono	Amplia
615 - 660	RL	Carbono	Amplia

El espectro de CL de la película delgada de GaN fue caracterizada por sistema de coordenadas de cromaticidad de la Comission Internationale de l'Éclairage (CIE) 1931 de la emisión de la película delgada GaN-8 y sus emisiones internas que contribuyen. En la figura 43 se muestra se observa que la emisión del GaN situada en las coordenadas ($x = 0.3491$, $y = 0.4312$), la cual se encuentra en la frontera entre la secciones del blanco y amarillo-verde del espacio de color del CIE 1931[36]. La Temperatura de Color Correlacionado (CCT) usando la ecuación (6) de aproximación de McCamy (McCamy, 1992) como se muestra en la figura 4.

$$CCT = -449n^3 + 3525n^2 + 6823.8n + 5520.33 \quad (4)$$

Donde $n = (x - x_e) / (y - y_e)$ es la pendiente reciproca y $(x_e = 0.332, y_e = 0.186)$ son las coordenadas del epicentro convergentes. Como resultado, se obtuvo que la película de GaN muestra una emisión de cercana al blanco, también conocida como “luz de día” con un CCT de 5061 K. La pureza de color (CP) fue calculada usando las coordenadas de Standar Source C ($x = 0.3101$, $y + 0.3162$), las coordenadas de color del GaN-8 y las coordenadas de la longitud de onda dominante. Esta última, es obtenida trazando una línea recta en el CIE1931 Standard Source C a través de las coordenadas de la muestra, hasta la intersección con el locus en el borde del diagrama de cromaticidad. La pureza de color (CP) se obtuvo mediante la siguiente expresión (7):

$$CP = \sqrt{\frac{(x - x_p)^2 + (y - y_p)^2}{(xd - x_p)^2 + (yd - y_p)^2}} \quad (5)$$

Donde (x, y) son las coordenadas de la emisión cercanas al blanco del GaN-8, (x_p, y_p) son las coordenadas de Standard Source C y (x_d, y_d) es la coordenada del color de la longitud de onda dominante [38]. La CP calculada para la emisión del GaN-8 fue de 43% a una longitud de onda de 564 nm.

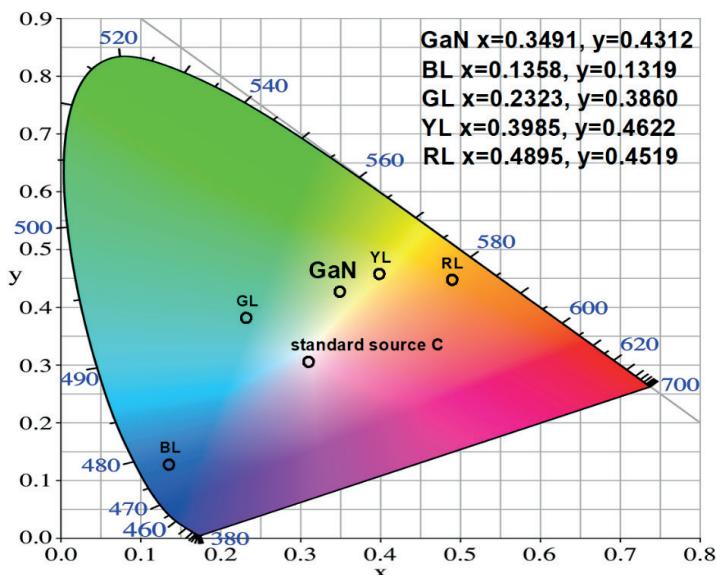


Figura 42. Coordenadas de Cromaticidad CIE 1931 de la emisión de GaN y las emisiones que colaboran en la emisión blanca de luz de día.

Cada una de las señales que colaboran para la emisión cercana al blanco del pueden deberse a distintos defectos en la estructura del GaN e impurezas agregadas en el depósito. Las posibles impurezas y defectos de la emisión en el blanco del GaN se muestran en la Tabla 4.

CONCLUSIONES

Se logró diseñar, construir y poner en marcha un sistema ALD Térmico, el cual, funciona satisfactoriamente en cuanto a control de temperatura, vacío, tiempo de disparo de válvulas electroneumáticas para la realización de depósitos de películas delgadas de óxidos metálicos.

Se realizó la caracterización del sistema ALD con depósitos de óxido de aluminio, con la finalidad de demostrar las características que identifican a la técnica ALD como: auto-saturación independiente de la dirección del flujo, uniformidad, reproducibilidad y alta conformabilidad de depósito.

Se realizó la síntesis de películas delgadas de óxido de zinc utilizando el sistema ALD térmico, las cuales fueron caracterizadas por las técnicas de Elipsometría, SEM, EDS y UV-Vis; con el objetivo de conocer las propiedades de tamaño, morfología, composición y respuesta óptica, respectivamente.

Se logró diseñar, construir y poner en marcha un sistema ALD asistido con plasma de microondas, el cual, funciona satisfactoriamente en cuanto al control de la potencia del plasma, control de temperatura, vacío, tiempo de disparo de válvulas electroneumáticas para la realización de depósitos de nitruros del grupo III.

Se realizó la síntesis de películas delgadas nitruros del grupo III, los cuales fueron GaN, InN y el ternario InGaN, utilizando dos gases de plasma diferentes como N₂ y forming gas, las cuales fueron caracterizadas por SEM, TEM, XPS y CL, con el objetivo de conocer las propiedades de morfología, tamaño, composición y respuesta óptica, respectivamente.

Se determinó que las películas delgadas de GaN presentan una buena estequiometría química utilizando dos reactantes diferentes. Las películas de InN tienen mayor contaminación de oxígeno, la cual repercute en la estequiometría del material. Los depósitos del ternario InGaN presentan una disposición mayor por el depósito de InN, demostrado en el estudio de la composición de la muestra InGaN-650 (1:1) con el que se obtuvo una configuración In_{0.57}Ga_{0.43}N.

Se encontró que la muestra GaN-8 mencionada en este trabajo presenta una luminiscencia cerca del blanco con respecto a sus coordenadas cromatografías en el diagrama de espacio de color CIE 1931, de la cual su CCT corresponde a la llamada “luz de día”. Sus contribuciones más grandes de la emisión es el amarillo (42.3%) y el verde (35.6%). Se determinó que esta emisión es producto de impurezas de carbono y oxígeno en la matriz del GaN, debido a la interacción del plasma con el metalorgánico y con el óxido nativo del sustrato, respectivamente. Estos depósitos de GaN podrían ser aplicados para fabricar luz de estado sólido blanca de color “luz de día”.

REFERENCIAS

- Anthony Leather, AMD Reveals First 7nm ‘Zen 2’ Processor Details: Faster, Higher Core Density And Lower Power, Forbes, Nov 6 (2018), <https://www.forbes.com/sites/antonyleather/2018/11/06/amd-reveals-first-7nm-zен-2-processor-details-faster-higher-core-density-and-lower-power/#79ad426e33f2>.
- Burke, M., Blake, A., Djara, V., O’Connell, D., Povey, I. M., Cherkaoui, K., Monahan, S., Murphy, R., Hurley, P.K., Pemble, M.E., & Quinn, A. J. (2015). High aspect ratio iridescent three-dimensional metal–insulator–metal capacitors using atomic layer deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 33(1).
- CES: Intel Displays a World of Innovation, (2019). <https://newsroom.intel.com/news/2019-ces-intel-news-livestream-replay/?spref=fast-trk-id=sf205840669>
- De Keijser, M., & Van Opdorp, C. (1991). Atomic layer epitaxy of gallium arsenide with the use of atomic hydrogen. *Applied physics letters*, 58(11), 1187-1189.
- Dillon, A. C., Ott, A. W., Way, J. D., & George, S. M. (1995). Surface chemistry of Al₂O₃ deposition using Al (CH₃)₃ and H₂O in a binary reaction sequence. *Surface Science*, 322(1-3), 230-242.
- GAE & Muegge, Modesto, CA. <https://www.muegge-gerling.de>
- George, S. M. (2010). Atomic layer deposition: an overview. *Chemical reviews*, 110(1), 111-131.
- Herrera-Gomez, A., Bravo-Sanchez, M., Ceballos-Sanchez, O., & Vazquez-Lepe, M. O. (2014). Practical methods for background subtraction in photoemission spectra. *Surface and Interface Analysis*, 46(10-11), 897-905.
- Hofmann, S. (2012). *Auger-and X-ray photoelectron spectroscopy in materials science: a user-oriented guide* (Vol. 49), Chapter 4, page 85. Springer Science & Business Media.
- Kumar, M., Kumar, S., Chauhan, N., Kumar, D. S., Kumar, V., & Singh, R. (2017). Study of GaN nanowires converted from β-Ga₂O₃ and photoconduction in a single nanowire. *Semiconductor Science and Technology*, 32(8), 085012.
- Kushvaha, S. S., Kumar, M. S., Maheshwari, M., Shukla, A. K., Pal, P., & Maurya, K. K. (2014). Structural and electronic properties of epitaxial GaN layer grown on sapphire (0001) using laser molecular beam epitaxy. *Materials Research Express*, 1(3), 035903.
- Kutasi, K., Pintassilgo, C. D., & Loureiro, J. (2009, April). An overview of modelling of low-pressure post-discharge systems used for plasma sterilization. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 162, No. 1, p. 012008). IOP Publishing.
- Lieberman, M. A., & Lichtenberg, A. J. (1994). Principles of plasma discharges and materials processing. *MRS Bulletin*, 30(12), 899-901.
- McCamy, C. S. (1992). Correlated color temperature as an explicit function of chromaticity coordinates. *Color Research & Application*, 17(2), 142-144.
- Nahomy, J., Ferreira, C. M., Gordiets, B., Pagnon, D., Touzeau, M., & Vialle, M. (1995). Experimental and theoretical investigation of a N₂-O₂ DC flowing glow discharge. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 28(4), 738.

Ozgit, C., Donmez, I., Alevli, M., & Biyikli, N. (2012). Atomic layer deposition of GaN at low temperatures. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 30(1).

Profijt, H. B., Potts, S. E., Van de Sanden, M. C. M., & Kessels, W. M. M. (2011). Plasma-assisted atomic layer deposition: basics, opportunities, and challenges. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 29(5).

Reshchikov, M. A., & Morkoç, H. (2005). Luminescence properties of defects in GaN. *Journal of applied physics*, 97(6).

Romo-Garcia, F., Higuera-Valenzuela, H. J., Cabrera-German, D., Berman-Mendoza, D., Ramos-Carrazco, A., Tiznado, H., ... & Garcia-Gutierrez, R. (2019). Optoelectronic attenuation behavior of Al₂O₃/ZnO nanolaminates grown by Atomic Layer Deposition. *Thin Solid Films*, 669, 419-424..

Saleem, M. R., Ali, R., Khan, M. B., Honkanen, S., & Turunen, J. (2014). Impact of atomic layer deposition to nanophotonic structures and devices. *Frontiers in Materials*, 1, 18.

Seel, S. C., Thompson, C. V., Hearne, S. J., & Floro, J. A. (2000). Tensile stress evolution during deposition of Volmer–Weber thin films. *Journal of Applied Physics*, 88(12), 7079-7088..

Smith, D. L., & Hoffman, D. W. (1996). Thin-Film Deposition: Principles and Practice.

Suntola, T., Atomic Layer Epitaxy. In Handbook of Crystal Growth, Vol. 3, Part B: Growth Mechanisms and Dynamics, Elsevier: Amsterdam, 1994; Chapter 14.

Tiznado, H., Dominguez, D., Cruz, W. D. L., Machorro, R., Curiel, M., & Soto, G. (2012). TiO₂ and Al₂O₃ ultra thin nanolaminates growth by ALD; instrument automation and films characterization. *Revista mexicana de física*, 58(6), 459-465.

Viezbicke, B. D., Patel, S., Davis, B. E., & Birnie III, D. P. (2015). Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system. *physica status solidi (b)*, 252(8), 1700-1710.

Xie, Q., Musschoot, J., Deduytsche, D., Van Meirhaeghe, R. L., Detavernier, C., Van den Berghe, S., Jiang, Y.L., Ru, G.P., Li, B.Z., & Qu, X. P. (2008). Growth kinetics and crystallization behavior of TiO₂ films prepared by plasma enhanced atomic layer deposition. *Journal of The Electrochemical Society*, 155(9), H688.

CAPÍTULO 6

DEPOSITO POR BAÑO QUÍMICO

Fecha de aceptación: 02/05/2025

Dainet Berman Mendoza

Universidad de Sonora. Departamento de Investigación en Física. Blvd. Luis Encinas y Rosales, Hermosillo, Sonora, México

RESUMEN

Una de las aplicaciones importantes de los semiconductores es en forma de películas delgadas. Para ello la técnica más prometedora es CBD. Este método se ha utilizado desde 1869 y su implementación es relativamente simple, permite depositar películas delgadas de diferentes semiconductores con elevada adherencia, no requiere grandes cantidades de energía, no requiere atmósfera especial, es de bajo costo, la temperatura de depósito es baja y es posible obtener películas con amplias áreas, homogéneas y de buena calidad. Esta técnica consiste en una solución acuosa donde se genera una reacción química controlada a una temperatura estable, dicha reacción produce moléculas suspendidas del material que se quiere depositar. En la solución, se introduce el sustrato, y a medida que se lleva a

cabo la reacción química, las moléculas empiezan a adherirse al sustrato formando la película delgada en éste. Con este método se obtienen películas bastante uniformes. Es posible depositar y crecer películas delgadas semiconductoras de compuestos inorgánicos sobre un substrato sólido a partir de una reacción que ocurre en una disolución. Se parte de la adición consecutiva en un contenedor de las disoluciones acuosas de sales de los elementos del compuesto que se desea obtener. Se requiere que el compuesto a depositar sea relativamente insoluble y químicamente estable en la solución para que se dé una precipitación simple en una reacción iónica.

INTRODUCCIÓN

El método de fabricación de películas delgadas por baño químico o CBD (Chemical Bath Deposition), por sus siglas en inglés, es probablemente el procedimiento más simple para fabricar películas delgadas, dicho método consiste en la mezcla de diferentes reactivos en una

solución acuosa, la cual se coloca a una temperatura estable, (generalmente entre 50°C y 100°C) para acelerar la reacción. El sustrato se coloca dentro del recipiente donde se lleva a cabo la reacción, y a medida que se forman las moléculas del material que se quiere depositar, éstas se van adhiriendo al sustrato, formando la película delgada.

Por otro lado, por la misma simplicidad del método CBD, podemos decir que, los pasos necesarios para el depósito de las películas delgadas en el sustrato son solo dos, de manera general. El primer paso sería la formación, en suficiente cantidad, de las moléculas del material que se quiere depositar; el segundo paso, la adhesión de este material al sustrato. Sin embargo, por la poca complejidad que presenta este método, son pocas las variables que podemos modificar para producir cambios en las películas delgadas que se van a depositar, pero esas variables son fundamentales, y en ocasiones, llegan a ser críticas para que se dé un depósito adecuado.

En otras palabras, en el depósito por CBD, no basta con mezclar reactivos que contengan los elementos que queremos depositar y con el simple hecho de agregarlos en una solución, que se combinen los átomos para formar las moléculas del compuesto exacto para nuestra película; depende de nosotros dar las condiciones ideales en la solución para que esa formación del compuesto se pueda dar, ya sea controlando el pH, la complejación, la solubilidad y la temperatura.

En el CBD, la manera como se controla la solución acuosa, y se convierte en el ambiente ideal para que haya formación del compuesto que queremos depositar es, en primer lugar, eligiendo algunos de los diferentes reactivos que aportan los átomos para el compuesto de la película, y ya seleccionados, calcular la concentración; posteriormente, se elige la temperatura a la que se realiza el baño químico. Con estas variables, se pueden obtener diferentes parámetros en las películas delgadas o, en el peor de los casos que no haya depósito en el sustrato o ni siquiera reacción entre los componentes de la solución.

Como se mencionó en el párrafo anterior, hay cuatro parámetros que debemos tomar en cuenta antes de hacer un depósito por CBD, para seleccionarlos debemos contestar las preguntas; ¿Qué reactivos voy a mezclar?, ¿En qué cantidad y en qué concentración cada uno de ellos?, y por último, ¿A qué temperatura pondré el baño químico? Pero para responder estas preguntas, debemos entrar al mundo de la química para definir algunos conceptos que nos ayuden con las respuestas.

Primeramente, debemos conocer el concepto de potencial de hidrógeno (pH), que se define como, el negativo del logaritmo de la concentración de iones de hidrógeno en una solución, es decir, $pH = -\log[H^+]$, donde denotamos $[H^+]$ como concentración de iones de hidrógeno, y para el resto del capítulo, denotaremos con corchetes las concentraciones. De una manera más cuantitativa, podemos mencionar que el pH define el nivel de acidez de una sustancia; si el pH es 7, se considera una sustancia neutra, pero si el pH está en un nivel entre 1 y 7, se considera una sustancia ácida, es decir, con una alta concentración de iones H^+ .

Por otro lado, si el pH está en un nivel entre 8 y 14, la sustancia se considera básica, esto se debe, a que existe una relación constante K_w , llamada *producto iónico del agua*, entre la concentración de iones de hidrógeno e iones de hidroxilo (OH^-), la cual se define como $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ (para una temperatura de 25°C), por lo tanto, si $[\text{H}^+]$ disminuye, como en el caso del pH entre 8 y 14, entonces $[\text{OH}^-]$ aumenta; es por eso, que para ese nivel de pH, la sustancia se considera básica.

El pH es importante, ya que la mayoría de las reacciones químicas para CBD deben estar en un nivel de pH entre 9 y 12, sin embargo, cuando agregamos un reactivo que contiene un metal, como los metales hidratados, la solución se vuelve ácida, lo que no es adecuado para la reacción química que esperamos, por lo tanto, es necesario agregarle una solución básica, para nivelar el pH. La solución que se agrega es el llamado buffer, o solución tampón, cuyo propósito es que la solución del CBD tenga un pH adecuado para la reacción química.

En general, las soluciones que actúan como buffer son una combinación de ácidos débiles o bases con su respectiva sal. En los procesos de CBD, el amonio es muy utilizado como solución tampón, sin embargo, se obtienen mejores resultados si en vez de usar amonio puro, se mezcla éste, con alguna sal de amonio.

Otro concepto fundamental para entender el proceso de CBD es el producto de solubilidad, el cual lo podemos definir como un valor constante, que como su nombre lo indica, nos da la solubilidad de una sal en una solución acuosa, y está definido por K_{sp} . Para obtener el K_{sp} de un compuesto formado por $M_aX_b \leftrightarrow aM^{n+}bX^{m-}$, el K_{sp} se obtiene como $K_{sp} = [M^{n+}]^a[X^{m-}]^b$, en otras palabras, si una sal es disuelta en agua, el K_{sp} nos indica la cantidad de iones que son disueltos para llegar a la saturación.

La importancia del producto de solubilidad en CBD recae, en que el K_{sp} nos da una idea de qué cantidad de iones debemos tener en la solución, antes de que empiecen a precipitarse, lo cual no es adecuado para el depósito de las películas. Esto se debe a que el K_{sp} puede deducirse de las energías libres de la formación de los compuestos involucrados, por lo tanto, puede obtenerse como una variable termodinámica que, en la mayoría de los casos, nos ayudará a predecir cuándo ocurrirá la precipitación.

Ahora que hemos llegado al punto de la precipitación, tenemos que mencionar otro compuesto que nos ayuda a evitar este fenómeno en el CBD, el complejante. Dado que muchas reacciones usan como intermediarios los hidroxilos, la concentración de éstos en la solución es de gran importancia, pero en ocasiones, puede ocurrir que la formación de hidróxidos del metal, produzca una precipitación casi instantánea de esos hidróxidos, lo cual evitaría la formación del compuesto que queremos depositar.

EL complejante tiene como funciones la de ligar a los metales, para que éstos no se precipiten; así como también, la de disolver la formación de hidróxidos del metal, todo esto con el fin de evitar la precipitación y puedan quedar suspendidos para la formación del compuesto que se va a depositar. Por otro lado, la estabilidad de los compuestos

complejantes depende de la temperatura, por lo que es necesario aumentar la temperatura de la solución para que realicen sus funciones de mejor manera.

Con lo descrito en esta sección, se debe entender de una manera más clara, el por qué en el CBD, hay que mezclar una serie de compuestos, para lograr la formación de moléculas que solo tienen dos o tres átomos diferentes (Robles, et.al., 1997).

La técnica de depósito por baño químico se basa en la precipitación controlada de un compuesto insoluble en solución acuosa o no acuosa, generalmente alcalina, por medio de la liberación lenta de iones metálico (Chowdhury, et.al., 1998). En un inicio se parte de varias soluciones acuosas separadas, por lo general: una contiene un compuesto que aporta los iones metálicos, otra contiene la fuente de iones no metálicos, otra contiene un agente acomplejante y una última proporciona los aniones OH⁻, que le permiten regular el pH. Luego se introducen cada una de las soluciones en un mismo recipiente hasta obtener en una solución acuosa las sales de los elementos del compuesto que se desea formar. Posteriormente el sustrato donde se requiere la formación de la película es sumergido en la solución al mismo tiempo que esta es sometida a un proceso de calentamiento, agitación o ambos simultáneamente. En la solución incluyendo la superficie del sustrato comienza a ocurrir una reacción química que permite la formación de la película. La temperatura a la cual se mantiene la solución, la velocidad con la cual es agitada y la concentración de cada uno de los elementos son los parámetros del depósito y los que a su vez determinan las propiedades físicas, estructurales, eléctricas y ópticas de las películas.

DESARROLLO

La fabricación de las películas se lleva a cabo mediante la técnica de depósito por baño químico. Esta es una técnica sencilla de depósito, es muy barata y puede ser hecha a la escala que sea requerida. Este proceso de baño químico consiste en una o más sales de un metal Mⁿ⁺, una fuente para el calcogenuro X(X=S, Se, Te), un agente acomplejante y en algunas ocasiones un buffer que proporcione un balance del pH de la solución, todo en una solución acuosa. El depósito ocurre en 4 pasos generales que son:

1. Equilibrio entre el agente acomplejante y el agua.
2. Formación y disociación de los complejos iónicos del metal.
3. Hidrólisis del calcogenuro.
4. Formación del sólido.

Durante el tercer paso, los cationes del metal son expulsados de la solución acuosa (se solidifican) por el elemento no metálico deseado, que es proporcionado por la hidrólisis del material calcogenuro, formando la película sólida. Este paso es sumamente sensible al pH de la solución y a la temperatura de la misma, también es sensible a los efectos catalíticos de algunas partículas sólidas que puedan estar presentes en la solución. Todo esto influye en la razón de depósito de la película sobre el substrato elegido.

El principio básico de este método para la formación de la película deseada $M_m X_n$ (paso 4) consiste en que el incremento de la concentración de X^{m-} del paso 3 provoca que el producto iónico $[M^{n+}]^m [X^{m-}]^n$ exceda la solubilidad del producto de los dos materiales. Durante el paso 2 la formación de iones de metal permite el control de la velocidad de formación de hidróxidos de metal sólidos, esto compite contra el paso 4. Estos dos pasos, entonces, determinan la composición, taza de crecimiento, microestructura y topografía de las películas resultantes (Pawar, et.al., 2011).

Para llevar a cabo el proceso del baño químico se utiliza por lo general un depósito con agua, donde el agua esté en constante circulación y a una temperatura constante y regulable. En este recipiente con agua se coloca un vaso de precipitado que contiene la solución acuosa que dará lugar a la reacción del material deseado y por supuesto los substratos sobre los que se pretende fabricar la película. El arreglo de este equipo puede ser comercial o hecho a medida siempre y cuando cumpla con los requisitos de seguridad del laboratorio en el que se trabaje y también que tenga un método preciso de controlar la temperatura del agua. Para este trabajo se utilizó el arreglo presentado en la siguiente figura.



Figura 1. Equipo de CBD fabricado a medida.

En la figura 2 se observa el esquema del equipo de CBD utilizado.

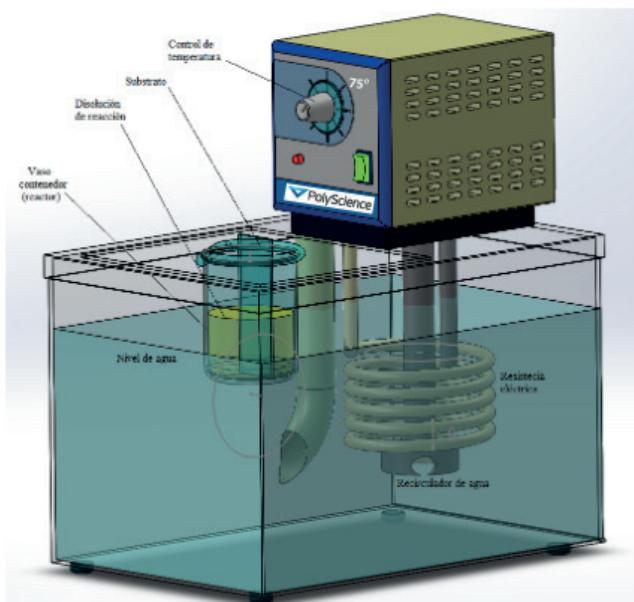


Figura 2. Sistema de Deposito por Baño Químico

El sustrato es sumergido en esta disolución y a la vez la disolución es sometida a calentamiento constante por un tiempo determinado, siendo estos los parámetros de depósito y los que proporcionan las propiedades de la película. Con las concentraciones de los elementos en la disolución en la superficie del sustrato ocurre una reacción química llevando a la formación de la película delgada.

Los elementos que forman esta solución consisten de un compuesto que aporte los iones metálicos, uno que proporcione enlaces OH para regular el pH, un agente acomplejante y una fuente de iones no metálicos (Barman, et.al., 2008). Esta última fuente debe hidrolizarse para liberar el ion que participa en la reacción, lo cual se lleva a cabo en un medio alcalino o ácido, dependiendo del compuesto. Por otra parte, se sabe que los compuestos iónicos cuando se disuelven en agua se disocian en sus iones correspondientes, de manera que en una disolución acuosa los iones metálicos siempre se encuentran libres, por lo que el ligante tiene la función de atrapar estos iones metálicos en la disolución de reacción para que así se produzca una liberación lenta y gradual de ellos. Debido a lo anterior, se produce una reacción controlada entre el ion metálico y el no metálico, generándose un material que se deposita sobre el substrato (esto ocurre al elevar continuamente la temperatura de la solución acuosa). En el caso contrario, si no estuviera presente el ligante, existiría una alta concentración de iones metálicos libres en la disolución de reacción y rápidamente reaccionarían con los iones no metálicos, obteniéndose un precipitado rápido del producto sin dar cabida a la formación de una película adecuada sobre el substrato (Castillo, et.al., 1998; Guillen, et.al., 1998; Borisikhina, et.al., 1961).

El CBD involucra diferentes reacciones químicas que se llevan a cabo en una solución alcalina, contenida en un vaso de precipitado. Esta solución se forma por diferentes componentes químicos: una fuente de iones metálicos (comúnmente una sal), una de iones no-metálicos o calcogenuros (Silicio y Selenio, principalmente), un agente complejante el más usado es el NH₃ y una fuente de iones hidroxilo (OH). La película se formará en los substratos de vidrio que se encuentren sumergidos en la solución. La técnica de Baño químico CBD, de siglas en inglés (Chemical Bath Deposition), es de fase líquida está basada en una precipitación controlada por lo regular sobre un substrato, mediante reacciones que se dan en una disolución normalmente acuosa con condiciones específicas. El grado de complejidad de este método se lleva en la selección adecuada de reactivos y de las condiciones adecuadas para que pueda llevarse a cabo esta reacción. Producto de Solubilidad (Kps) Se conoce como la solubilidad de un compuesto, a la máxima cantidad del mismo; puede diluirse en un determinado volumen de disolvente y es dependiente de la temperatura. Cuando un soluto se disuelve, se rompe su red cristalina, venciendo las fuerzas de atracción que mantienen unidos a los iones, para ello es necesario superar la energía de red que se consigue con la hidratación (atracción entre los iones y las moléculas de agua). En general, la energía de hidratación es menor que la energía de red, por lo que el proceso de disolución es casi siempre exotérmico, la relación entre los dos tipos de energía determina que un compuesto sea más o menos soluble. El producto de solubilidad, para un compuesto formado por iones A y B, está dado por la ecuación : $Am + Bn(s) \leftrightarrow mAn+(ac) + nBac m-$ Donde m y n son el número de iones. Mediante la ley de acción de las masas se obtiene de la ecuación: $Kc = (A n+)^m * (B m-)^n AnBm$ Como la concentración del sólido puro, permanece constante, la ecuación queda de la siguiente forma: $KC = (A n+)^m * (B m-)^n K$ Ya que Kc y K son constantes, el producto KC es constante. Por lo que la ecuación se convierte en la siguiente ecuación: $Kps = (A n+)^m * (B m-)^n$ Donde Kps es denominado al producto de solubilidad (puede también representarse por Ks o por Kps). Cuando la solución está sobresaturada se rompe el equilibrio iónico y se presenta la precipitación que produce que los iones y complejos aniónicos y catiónicos se depositen sobre el sustrato creando centros de nucleación. El producto de solubilidad es dependiente de la temperatura del baño químico, el tipo de solvente y el tamaño de complejo presente en la solución. En sistemas reales, los valores de Kps pueden variar en unas pocas unidades donde su dependencia está relacionada con la fuerza iónica entre los constituyentes de la solución (Moya Forero, 2012). Las constantes Kps pueden ser calculadas teóricamente usando las energías libres de formación de las especies involucradas en el equilibrio de la disolución. La mayoría de los compuestos semiconductores (entre ellos los calcogenuros) son muy insolubles, por lo que extremadamente bajas concentraciones de iones libres conducirán una alta sobresaturación y una precipitación homogénea. Por esta razón es indispensable la formación de complejos con los iones metálicos presentes en la solución.

Formación de un complejo estable con iones-complejos

La existencia de complejos y los enlaces existentes en la formación de los complejos, son formados a través de los conceptos que extendió Lewis de los ácidos y las bases. Un ácido de Lewis es cualquier entidad química receptora de electrones y una base de Lewis es cualquier entidad química donadora de electrones, donde las reacciones de ambas producen la formación de iones complejos. Un ion complejo es la especie formada que se une en forma directa al ion metálico central, M, con una especie neutra o con carga negativa, capaz de donar uno o más pares de electrones. Las especies coordinadas con el ión central como el NH₃, se denominan ligando o agentes de formación de complejos. Los ligandos pueden ser iones o moléculas neutras y todos tienen la propiedad común de contener electrones no compartidos que pueden donar al ión central que contienen orbitales d vacíos del complejo. Obteniéndose la ecuación: $Mm+ + nL \leftrightarrow MLn m+ 25$.

Parámetros de deposición

Estos parámetros pueden contralarse por medio de la química del baño es decir, la naturaleza de la sal, la fuente del ion metálico debe tener una alta solubilidad en agua, el tipo de agente acomplejante, que debe ser estable a ciertas condiciones de depósito para que permita la liberación lenta y gradual del ión metálico, el pH, ya que el depósito llega a ser afectado por pequeñas variaciones de éste parámetro. La temperatura, su efecto se encuentra en la velocidad de la reacción de la solución, así como en la adhesión de la película, el tiempo, ya que es relacionado con el espesor de la película, generalmente hay un intervalo de tiempo óptimo para el crecimiento de la película, la naturaleza del substrato, desde la limpieza del mismo ya que puede o no afectar para la homogénea deposición de la película.

Proceso de Crecimiento

De acuerdo a los grupos de investigación dedicados al tema, coinciden que el proceso de CBD se lleva a cabo en cuatro diferentes etapas: a) Incubación, es cuando los reactivos llegan al equilibrio químico, es decir cuando algunos compuestos se disocian y otros se complejan. b) Nucleación, se da cuando el substrato se cubre por una capa de núcleos de precipitado de hidróxido del metal, que va a funcionar como una superficie que da lugar al crecimiento de la película semiconductora. c) Crecimiento, que es el aumento relativamente rápido del espesor de la película. Cuando se da el crecimiento de la película sobre el substrato existen diferentes procesos como: nucleación, formación de islas, coalescencia, formación de canales, poros y cubrimiento capa a capa. En estos procesos los complejos que se forman en la solución son adsorbidos sobre la superficie del substrato produciendo reacciones e intercambio de iones. La formación de la película delgada se

lleva a cabo cuando el producto iónico (PI), excede el producto de solubilidad (PS) (Kitaev, et.al., 1965; Nasr, et.al., 2006). El mecanismo que da inicio a la formación de una película delgada por el método CBD es el proceso de nucleación el cual ocurre tanto en la fase homogénea como heterogénea (Chamorro, et.al., 2010). La función de los complejantes en la solución es la liberación controlada de los iones sobre la superficie, en esta primera etapa se generan y forman núcleos o centros de nucleación. El proceso de nucleación es dividido en dos categorías: nucleación homogénea y nucleación heterogénea. La nucleación en fase homogénea forma el compuesto en forma de polvo, que por gravedad se deposita en el fondo del sistema de reacción (precipitado), mientras que la nucleación en fase heterogénea permite que se forme la película sobre la superficie del substrato; estos dos procesos pueden ocurrir simultáneamente y compiten entre sí pero la formación de una película debe favorecer el proceso en la fase heterogénea controlando la velocidad del crecimiento del sólido. Para que ocurra la formación de una película delgada, primero son formados los centros de nucleación que se dan por la adsorción de iones (mecanismo ion by ion) o moléculas del sólido (mecanismo cluster-cluster) en la superficie del substrato, luego se da el proceso en la fase heterogénea, un crecimiento a muy baja velocidad produce superficies lisas y viceversa. Los substratos Para que un material pueda ser utilizado como substrato debe cumplir ciertas características como: insolubilidad en agua, resistencia mecánica y alta estabilidad térmica, también se debe considerar la disponibilidad y el precio del material. Los más usados para el depósito de películas policristalinas son vidrio, obleas de silicio, algunos cerámicos y también se han utilizado materiales orgánicos como teflón (politetrafluoroetileno o PTFE), pet (politereftalato de etileno, pc (policarbonato).

CONCLUSIONES

El método de baño químico es un método de depósito de películas delgadas sencillo, fácil de implementar, escalable y muy económico. Este método permite depositar materiales compuestos con propiedades eléctricas interesantes y con aplicaciones en un gran número de dispositivos electrónicos. Entre los materiales que se pueden mencionar están, el Óxido de Zinc, Sulfuro de Cadmio, Sulfuro de Plomo, Seleniuro de Plomo, entre otros. Esta técnica se utiliza ampliamente para desarrollar materiales con potenciales aplicaciones en el desarrollo de Celdas solares debido a la facilidad de escalamiento que presenta, permitiendo con esto la producción de materiales con áreas muy grandes, todo lo contrario, a la alta escala de integración que se utiliza en dispositivos electrónicos. Los sistemas de depósito por baño químico actualmente se presentan como una alternativa interesante y cada vez más controlable para el depósito de películas delgadas con aplicaciones en el área de dispositivos electrónicos.

REFERENCIAS

- Barman, J., Borah, J. P., & Sarma, K. C. (2008). Effect of pH variation on size and structure of CdS nanocrystalline thin films. *Chalcogenide Lett.*, 5(11), 265-271.
- Castillo, S. J., Sotelo-Lerma, M., Neyra, I. A., Ortúño, M. B., Ramírez-Bon, R., & Espinoza-Beltrán, F. J. (1998). Effects of reaction temperature on the physical properties of chemically deposited CdS films. *Trends and New Applications of Thin Films*, 287, 343-346.
- Chamorro, W., Mesa, F., Hurtado, M., & Gordillo, G. (2010, September). Study of structural and morphological properties of ZnS films deposited on Cu₃Bi₂S₃. In *25th European photovoltaic solar energy conference and exhibition (pp. 6-10)*.
- Chowdhury, A., Chowdhury, J., Pal, P., & Pal, A. J. (1998). Light-emitting diodes from molecularly thin porphyrin derivative: Effect of molecular packing. *Solid state communications*, 107(12), 725-729.
- Guillén, C., Martínez, M. A., & Herrero, J. (1998). Accurate control of thin film CdS growth process by adjusting the chemical bath deposition parameters. *Thin solid films*, 335(1-2), 37-42. [7] Borisikhina, V. I., Skrylev, L. D., & Mokrushin, S. G. (1961). EMULSION METHOD OF EXTRACTING COLLOIDAL MIXED URANYL FERROCYANIDE FROM ITS HYDROSOLS. *Kolloid. Zhur.*, 23.
- Kitaev, G. A., Uritskaya, A. A., & Mokrushin, S. G. (1965). ZnO/CdS/CuInSe₂ photovoltaic cells fabricated using chemical bath deposited CdS buffer layer. *Russian Journal of Physical Chemistry*, 39, 1101.
- Moya Forero, M. M. (2012). PREPARACIÓN ELECTROQUÍMICA DE CAPAS NANOESTRUCTURADAS DE ZnO PARA APLICACIONES FOTOVOLTAICA (Doctoral dissertation, Universitat Politècnica de València).
- Nasr, T. B., Kamoun, N., Kanzari, M., & Bennaceur, R. (2006). Effect of pH on the properties of ZnS thin films grown by chemical bath deposition. *Thin solid films*, 500(1-2), 4-8.
- Pawar, S. M., Pawar, B. S., Kim, J. H., Joo, O. S., & Lokhande, C. D. (2011). Recent status of chemical bath deposited metal chalcogenide and metal oxide thin films. *Current Applied Physics*, 11(2), 117-161.
- Robles, M., Tagüeña-Martínez, J., & Del Rio, J. A. (1997). Effective conductivity of chemically deposited ZnO thin films. *Thin solid films*, 293(1-2), 320-326.

CAPÍTULO 7

TECNOLOGÍA SOL GEL

Fecha de aceptación: 02/05/2025

Hiram Jesús Higuera Valenzuela

Ingeniería Biomédica, Universidad Estatal
de Sonora, Sonora, México

RESUMEN

Este capítulo final se enfoca en la tecnología sol-gel, un método químico para la síntesis de películas delgadas y materiales cerámicos. La tecnología sol-gel se basa en la transformación de una solución líquida (sol) en un gel, y finalmente en un material sólido mediante procesos de polimerización y policondensación. Este método permite un control preciso de la composición y estructura del material, lo que es esencial para aplicaciones en óptica, electrónica, y recubrimientos protectores.

El capítulo comienza explicando los principios fundamentales de la tecnología sol-gel, describiendo cómo los precursores metálicos se hidrolizan y condensan para formar una red tridimensional que se convierte en un gel. Este gel puede luego ser procesado térmicamente para eliminar solventes y formar una película densa y

uniforme en la superficie del sustrato. Se discuten los factores que afectan el proceso de sol-gel, incluidos el tipo de precursores, el pH de la solución, la temperatura de secado y la tasa de calentamiento.

Se presentan varios ejemplos de materiales que se pueden sintetizar utilizando la tecnología sol-gel, como vidrios y cerámicas dopadas con iones para aplicaciones ópticas, materiales fotocatalíticos para el tratamiento de agua, y recubrimientos resistentes a la corrosión. Cada caso de estudio ilustra cómo las variables de proceso pueden ajustarse para obtener las propiedades deseadas en el material final.

Además, el capítulo aborda las ventajas y desventajas de la tecnología sol-gel. Las ventajas incluyen la capacidad de sintetizar materiales a bajas temperaturas, la posibilidad de controlar la composición a nivel molecular, y la versatilidad para producir una amplia gama de materiales. Sin embargo, también se mencionan desventajas como el largo tiempo de procesamiento y la necesidad de un control estricto de las condiciones de proceso para evitar la formación de defectos.

INTRODUCCIÓN

Los soles son dispersiones de partículas coloidales en un líquido. Los coloides son partículas sólidas con diámetros de 1-100 nm. Un gel es una red rígida interconectada con poros de dimensiones submicrométricas y cadenas poliméricas cuyas longitudes promedio son mayores que un micrómetro (Hench & West, 1990). El aerogel se crea cuando el disolvente contenido dentro de los poros del gel es extraído y remplazado con otro. En contraste se produce un xerogel cuando el solvente es eliminado por métodos convencionales como la evaporación en condiciones normales (Zanto, et.al., 2002).

La tecnología sol gel se ha desarrollado durante los últimos 40 años como una alternativa para la preparación de vidrios y cerámicas a temperaturas considerablemente bajas. El sistema inicial representa una solución en la que diferentes procesos de polimerización y policondensación conducen a la formación gradual de la red de fase sólida. El sol formado inicialmente se somete a una serie de procesos: gelificación, secado, prensado, estirado y filtración, que dan como resultado diversas transformaciones estructurales y de fase. Esto permite la formación de polvos, fibras, recubrimientos, productos monolíticos en bulto, etc. a partir de la misma composición inicial (Dimitriev, et.al., 2008). La preparación de películas se puede resumir en tres pasos: (1) preparación de la solución de precursores; (2) depósito del sol preparado sobre el sustrato por la técnica elegida; y (3) tratamiento térmico de la película de xerogel. Para el caso de las cerámicas se utiliza el siguiente proceso, (1) preparación de la emulsión inicial, (2) el sol es condensado, (3) seguido de la evaporación del solvente y (4) tratamiento térmico del xerogel (Znaidi, 2010). La figura 1 muestra un diagrama esquemático de los pasos principales para la preparación de películas y cerámicas por el proceso sol gel.

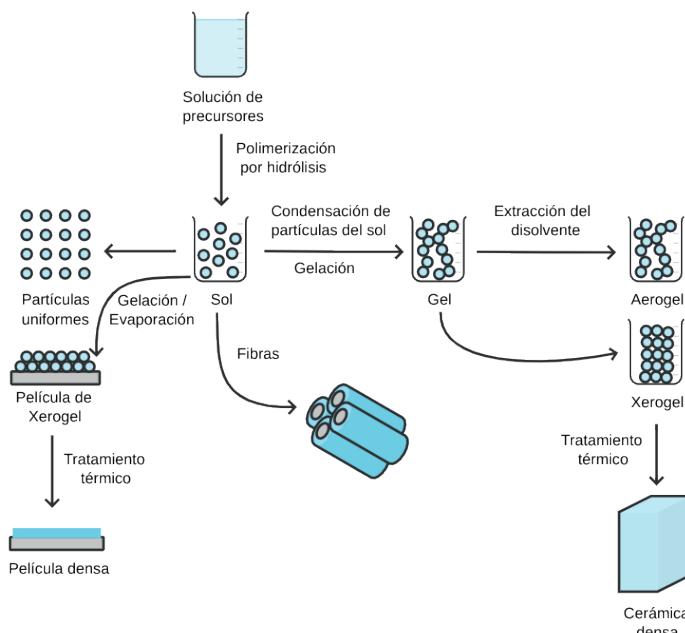


Figura 1. Diagrama esquemático del proceso sol gel.

Pasos involucrados en proceso sol gel

1. Mezcla: en esta parte del proceso, se forma una solución coloidal mediante la mezcla mecánica de partículas coloidales disueltas en agua. El precursor alcóxido metálico reacciona con el agua y sufre polimerización por hidrólisis, se produce la formación de una dispersión coloidal de partículas extremadamente pequeñas (1-2 nm) que finalmente se convierte en una red tridimensional del óxido inorgánico.
2. Gelación: A medida que se lleva a cabo el proceso, las redes tridimensionales comienzan a formarse a partir de partículas coloidales. El tamaño de las partículas y el proceso de gelificación deciden las propiedades del gel. Con el tiempo, con un cambio controlado en la viscosidad, las fibras se hilan juntas mientras se produce la hidrólisis y la polimerización de gelificación mientras se produce la mezcla. La gelificación produce aglomeración con partículas coloidales que se debe a interacciones entre los componentes que pueden ser de naturaleza eléctrica.
3. Envejecimiento: Durante este proceso, la polimerización continúa. Este proceso aumentará el grosor de los cuellos entre partículas y disminuirá la porosidad. Por lo tanto, la potencia del gel aumenta con esto y produce un producto que es resistente a agrietamiento durante el secado.
4. Secado: En el proceso de secado, el exceso de solvente se elimina de la red. Durante el secado, cuando los poros del gel son pequeñas se pueden producir grandes esfuerzos capilares. Estas tensiones hacen que los geles se agrieten instantáneamente y solo se pueden detener si durante el proceso se controla disminuyendo la superficie del líquido. Esto se puede hacer mediante la eliminación de poros muy pequeños o la adición de surfactantes, mediante evaporación hipercrítica, que puede detener la interacción de las partes sólidas y líquidas. El aerogel se vuelve de baja densidad después del secado.
5. Densificación: El gel producido se calienta a temperaturas elevadas, lo que causará la densificación del gel. Esto también eliminará los poros del gel y hará que la densidad sea aproximadamente de cuarzo fundido o sílice. La temperatura de densificación depende de la dimensión de los poros, la conectividad de los poros y su área de superficie (Kumar, et.al., 2015).

Métodos de depósito de películas

Se utilizan varios métodos para hacer recubrimientos con el proceso sol-gel. Los más utilizados son: el recubrimiento por rotación (spin coating) y por inmersión (dip coating). El spin coating produce un depósito solo por un lado del sustrato, mientras que el dip coating en ambos lados. Estas dos técnicas se utilizan en la fabricación de diferentes recubrimientos y películas delgadas.

Spin coating

Es un procedimiento que se utiliza para depositar películas delgadas uniformes en sustratos planos. Un proceso típico consiste en depositar una pequeña cantidad del material líquido en el centro del sustrato y luego girarlo a alta velocidad. La fuerza centrífuga hará que el material se extienda hacia el borde del sustrato, y eventualmente se separe, dejando una fina película en la superficie. El espesor final de la película y otras propiedades dependerán de la naturaleza del material (viscosidad, velocidad de secado, porcentaje de sólidos, tensión superficial, etc.) y los parámetros elegidos para el proceso de centrifugado (Tyona, 2013).

Existen cuatro pasos clave en el proceso spin coating, como se muestra en la Figura 2: (1) depósito del material líquido sobre el sustrato, (2) expulsión agresiva de fluidos de la superficie del sustrato por el movimiento de rotación, (3) adelgazamiento gradual de líquidos y (4) de la película por evaporación de solventes (Huang, et.al., 2001).

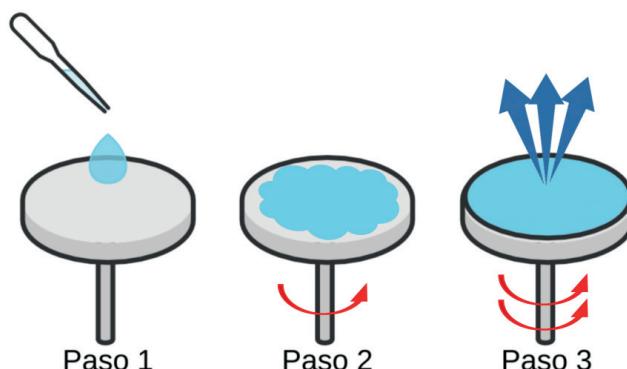


Figura 2. Pasos del proceso spin coating.

Dip coating

La técnica de recubrimiento por inmersión consiste simplemente en la inmersión de un sustrato en el sol fluido y luego retirar el sustrato del sol con una velocidad bien definida en condiciones controladas de temperatura y presión. Después de la etapa de retirada, el disolvente es evaporado acompañado por una reacción de condensación adicional, lo que resulta en la deposición de la película sólida.

El grosor de la película depende de la velocidad de extracción, la viscosidad del fluido de recubrimiento y el contenido sólido del líquido. Hay seis fuerzas que actúan sobre el recubrimiento simultáneamente durante la extracción, 1) el sustrato en movimiento imparte un arrastre viscoso hacia arriba sobre el líquido, 2) fuerza de gravedad, 3) fuerza resultante de la tensión superficial en un menisco de forma cóncava, 4) fuerza inercial del líquido de la capa límite presente en la región de deposición, 5) presión desunida o conjunta y 6) gradiente de tensión superficial. En la figura 3 se observan los pasos secuenciales del proceso dip coating y el proceso de gelificación (Bera, et.al., 2016).

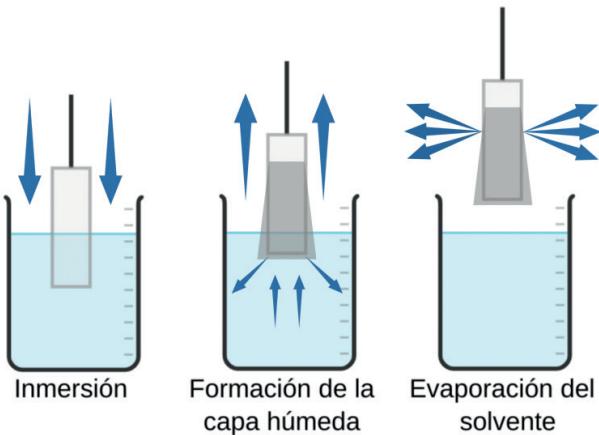


Figura 3. Pasos secuenciales del proceso dip coating.

Aplicaciones del proceso Sol-Gel en la nanotecnología

En 1968, Stöber, et al. (1968) informó un método para la síntesis de nanopartículas esféricas de óxido de silicio (SiO_2) a partir de soluciones acuosas de alcóxidos de silicio y alcohol en presencia de hidróxido de amonio como catalizador.

Vega-Garita, et al. (2014) obtuvieron nanopartículas de CeO_2 , con tamaños que oscilan entre 11 nm y 9.55 nm, de alta pureza, utilizando nitrato de amonio de cerio (CAN) como precursor.

Khan, et al. (2016) sintetizaron nanopartículas de óxido de zinc (ZnO) con forma de espinas con distribuciones de tamaño entre 3 nm y 25 nm dependiendo de la velocidad de agitación utilizada en el proceso de síntesis.

Síntesis de nanopartículas de silicio embebidas en óxido de zinc (SiQDs-ZnO para la fabricación de recubrimientos en celdas solares

En los últimos años, ha habido un gran interés para mejorar la eficiencia de conversión de energía solar en eléctrica de los dispositivos foto voltaicos utilizando diferentes métodos, incluida la nanotexturización de superficie (Pudasaini & Ayon, 2013), recubrimientos antirreflectantes (Zhao & Green, 1991), esquemas de pasivación superficial (Schmidt, et.al., 2008), entre otros.

A pesar de que el espectro solar se extiende desde el infrarrojo (2500 nm) hasta el ultravioleta (280 nm) uno de los principales problemas en la conversión de la energía solar es el relativamente pequeño rango de absorción de los materiales que se usan actualmente en celdas solares (Hirst & Ekins-Daukes, 2011; Richards, 2006; Scholes, et.al., 2011).

Existen tres diferentes tipos de pérdidas que afectan directamente la eficiencia en las celdas solares de Silicio. La primera es la termalización, ocurre cuando se crea un par electrón-hueco con energía mayor que el ancho de banda prohibida del Silicio ($E_g =$

1.12 eV, $\lambda = 1100$ nm) y el exceso de energía se convierte en calor porque el electrón se relaja en el borde de la banda de conducción. Este tipo de perdidas por la termalización se pueden minimizar utilizando una capa luminiscente de desplazamiento descendente (downshifting), este proceso involucra la conversión de fotones de alta energía, que son utilizados eficientemente por el material fotovoltaico, a fotones con energía que pueden ser eficientemente convertidos en electricidad (Kalytchuk, et.al., 2014). El segundo tipo de perdidas es la recolección de fotones imperfecta, debido a la recombinación cerca de la superficie (Trupke, et.al., 2002; Zhang & Huang, 2010).

La razón es que en principio sólo los fotones con energías mayores a la banda prohibida del semiconductor pueden ser absorbidos, esto conduce a la pérdida de fotones de energía relativamente baja. Pero incluso los fotones con energías mucho más grandes que la banda prohibida tienen una probabilidad no despreciable de interactuar con los fonones cristalinos, en un proceso denominado termalización, en lugar de producir pares de electrones-huecos (Huang, et.al., 2013).

Síntesis Óxido de Zinc por el método de sol gel

El óxido de zinc se sintetizó utilizando el método modificado de Kandjani et al. (2009), el cual consiste en disolver 2.89 g de acetato de zinc dihidratado en 22 mL de alcohol etílico en baño ultrasonico por 5 minutos, después se añadió 1 mL de trietanolamina (TEA) a la solución anterior para estabilizar la reacción siguiendo dentro del baño ultrasonico por 5 minutos adicionales hasta que quede la solución transparente. En la figura 4 se presenta un diagrama esquemático del proceso de síntesis.



Todo el proceso se realiza a temperatura ambiente y presión atmosférica.

Figura 4. Diagrama esquemático del proceso de síntesis de ZnO.

Síntesis de Nanopartículas de Silicio

Se utilizó una técnica de un solo paso a temperatura ambiente para la síntesis de las nanopartículas de Silicio (Wang, et.al., 2014). Las NPs Si fueron preparadas mezclando primeramente 1 mL de (3-Aminopropyl) triethoxsilane (APTES) con 4 mL de agua desionizada utilizando agitación magnética. Después se agrega a la mezcla anterior

1.25 mL de ascorbato de sodio (AS) 0.1 M y se mezcla por 20 minutos adicionales. En este proceso, el APTES y el AS fueron utilizados como fuente de Silicio y agente reductor respectivamente. En la figura 5 se presenta un diagrama esquemático del proceso de síntesis.



Figura 5. Diagrama esquemático del proceso de síntesis de las nanopartículas de Silicio.

Depósito de Películas de ZnO con Nanopartículas de Silicio embebidas (SiQDs-ZnO)

Las NPs Si embebidas en ZnO fueron depositados sobre sustratos de Silicio tipo p (111) con una resistividad de 10-20 Ω/cm . Las películas fueron obtenidas con la técnica de depósito por sol gel (SSC). Para estudiar la incorporación de las NPs en la matriz de óxido. La concentración en porcentaje de volumen/volumen se usó para controlar el contenido de Silicio. Se obtuvieron tres muestras con el 0%, 3%, 6% y 9% de Silicio. Para producir las películas SiQDs-ZnO, la solución de ZnO se mezcló con las NPs Si en baño ultrasónico por 5 minutos a 25°C. Después del tratamiento anterior, se usó la técnica SSC en condiciones específicas (30 segundos a 3000 RPM) para la deposición uniforme de la película. Estas películas depositadas se precalentaron a 150°C en un ambiente de aire durante 10 minutos para evaporar cualquier disolvente restante y compuesto orgánico. Las películas delgadas preparadas se recocieron adicionalmente a 400°C en aire usando un horno de mufla durante doce minutos (Samuel, et.al., 2014) como se muestra en la figura 6.

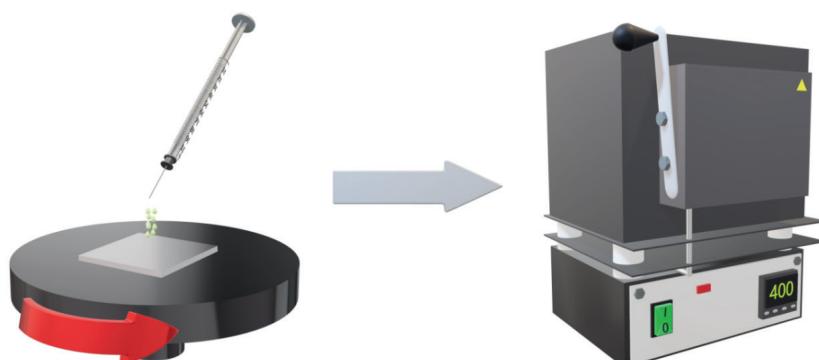


Figura 6. Diagrama esquemático del proceso de depósito en obleas de Silicio de SiQDs-ZnO.

Caracterización de Películas de ZnO con Nanopartículas de Silicio embebidas (SiQDs-ZnO)

Espectroscopia UV-Visible

Los espectros de absorción Uv-vis de las películas de ZnO con nanopartículas de Silicio embebidas se midieron usando un espectrómetro Perkin Elmer UV/Vis/NIR Lambda 19. En la figura 7 a) podemos observar el espectro de absorción de la película de ZnO puro. En las figuras 7 b) - d) se muestran los espectros de absorción de las películas con NPs Si, la cual disminuyó con la incorporación de estas partículas, esta reducción se puede atribuir al aumento de la dispersión de fotones por defectos creados por medio de la interacción de las NPs Si con la red cristalina del ZnO (Ammaih, et.al., 2016).

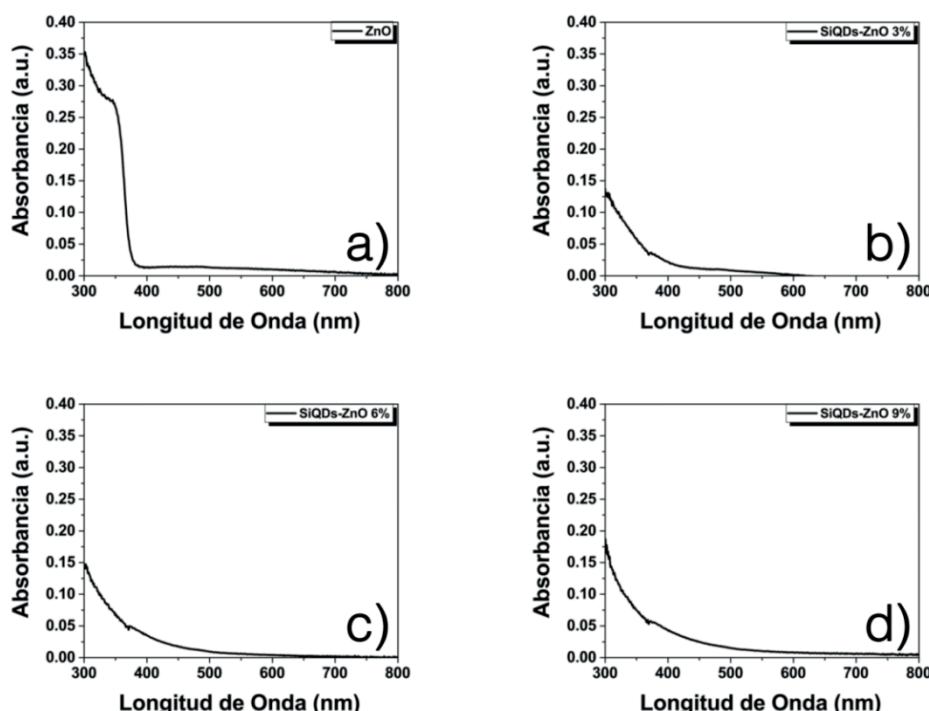


Figura 7. Espectros de absorción de ZnO, SiQDs-ZnO 3%, SiQDs-ZnO 6% y SiQDs-ZnO 9%.

Estimación de Ancho de Banda Prohibida utilizando el Método de Tauc

Empleando el método de Tauc (Viezbicke, et.al., 2015) y los espectros de absorción de las películas de óxido de zinc con y sin nanopartículas de Silicio embebidas, podemos estimar el ancho de banda prohibida. En la figura 8 a) se muestra el valor calculado del ancho de banda prohibida directa de la película de óxido de zinc. Un incremento en el ancho de banda prohibida de 3.35 eV a 3.55 eV se obtuvo con la adición de las nanopartículas de

Silicio como se presentan en las figuras 8 b) - d). Esta variación del Eg puede ser relacionada con el efecto del Burstein-Moss que ocurre en semiconductores degenerados (Burstein, 1954). En la tabla I se enlistan los valores de energía de banda prohibida de cada uno de los depósitos, en el cual se puede observar que a mayor porcentaje de NPs Si mayor Eg.

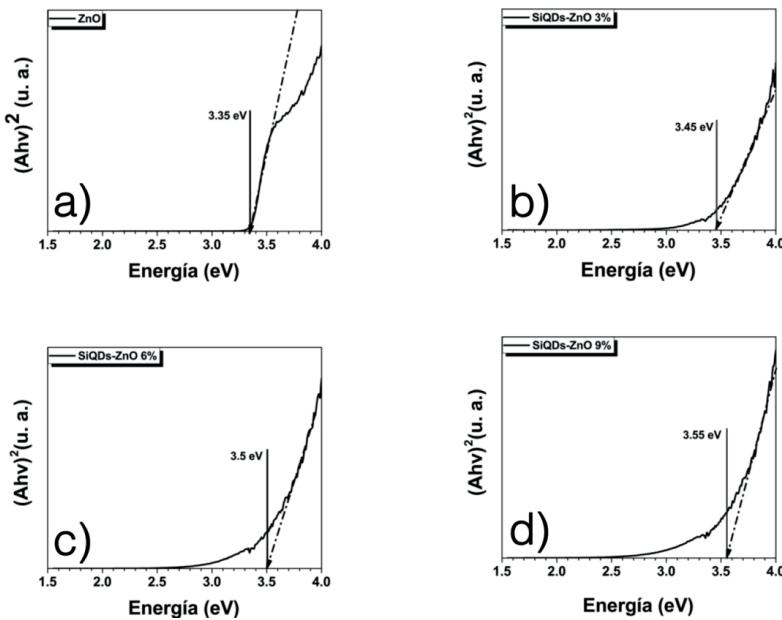


Figura 8. Estimación de ancho de banda prohibida de ZnO, SiQDs-ZnO 3%, SiQDs-ZnO 6% y SiQDs-ZnO 9%.

Tabla I. Porcentaje de NPs de Si en películas de ZnO vs Ancho de Banda Prohibida.

Muestra	Eg (eV)
ZnO	3.35
SiQDs-ZnO 3%	3.45
SiQDs-ZnO 6%	3.50
SiQDs-ZnO 9%	3.55

Concentración de Portadores de Carga

La concentración de portadores mostrados en la tabla 2 fueron estimados utilizando la ecuación de Burstein-Moss (1).

$$\Delta E_{BM} = \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2 N)^{2/3} \quad (1)$$

$$N = \frac{\left(\frac{\Delta E_{BM}}{\hbar^2} \left(\frac{2m_e}{3}\right)\right)^{3/2}}{3\pi^2} \quad (2)$$

donde: ΔE_{BM} es el corrimiento de Burstein Moss, \hbar constante de Planck reducida, N concentración de portadores y masa efectiva de electrones $\frac{m_e^*}{m_0} = 0.52$ para películas que contengan menos de 1.5 % de Silicio y 0.34 para otras concentraciones, valores utilizados por Clatot et al. (2013). La figura 9 muestra ancho de banda prohibida vs porcentaje de Silicio vs concentración de portadores de carga en las películas de ZnO.

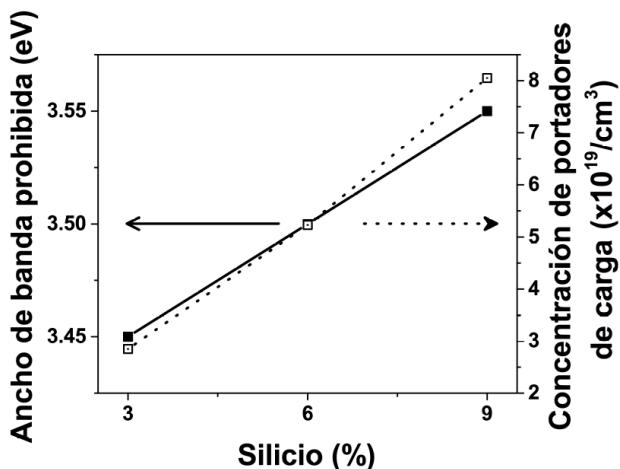


Figura 9. Ancho de banda prohibida vs porcentaje de Silicio vs concentración de portadores de carga.

Tabla 2. Porcentaje de Silicio en las películas de ZnO vs Concentración de portadores de carga.

Muestra	Concentración de portadores de carga ($\times 10^{19}/\text{cm}^3$)
SiQDs-ZnO 3%	2.84
SiQDs-ZnO 6%	5.22
SiQDs-ZnO 9%	8.05

Espectroscopia de Fotoluminiscencia

Las respuestas fotoluminiscentes a temperatura ambiente de las películas de ZnO sin y con nanopartículas de Silicio embebidas se obtuvieron usando un Láser Kimmon IK Series He-Cd de 325 nm. En la figura 10 a) podemos observar el espectro de fotoluminiscencia del óxido de zinc que consiste de dos bandas de emisión. Una es en la región del ultravioleta (UV) localizada en 374 nm y corresponde a la banda cerca del borde de emisión (NBE) la cual es atribuida a los estados excitónicos, la otra banda es en la región del visible centrada en 544 nm y es debido a los defectos estructurales y/o vacancias (DBE) (Lin, et.al., 2001). Al incorporar las NPs Si en el ZnO, se obtuvo una mejora en los espectros luminiscentes ademas de corrimientos hacia el rojo en la NBE, y hacia el azul en la DBE y una nueva emisión (SQDE) situada en 457 nm, relacionado con el nivel de interacción

de las nanopartículas de Silicio con el oxígeno de la matriz de óxido de zinc y a su vez provocando vacancias de oxígeno (V_O) como se muestran en las figuras 10 b) - d).

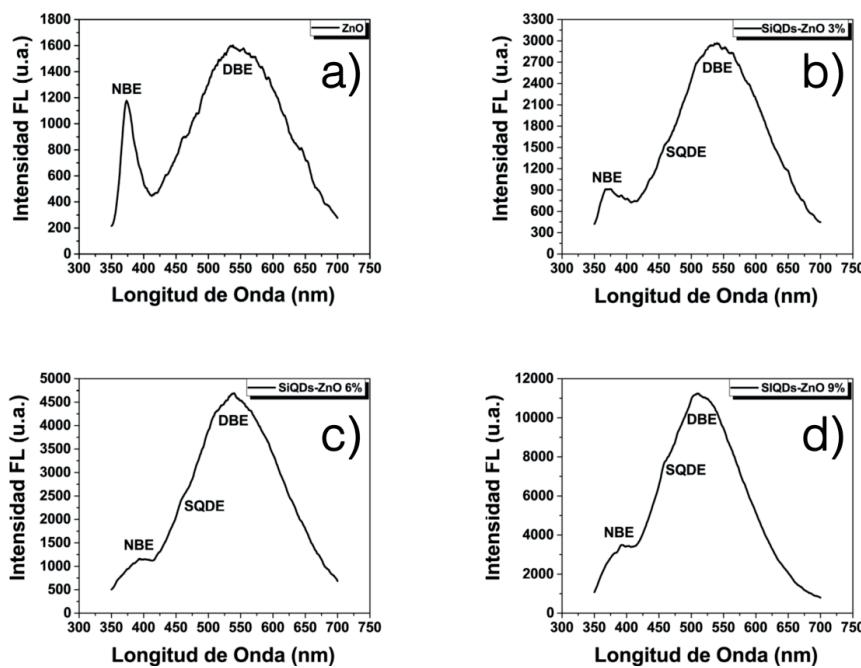


Figura 10. Espectro de fotoluminiscencia de ZnO, SiQDs-ZnO 3%, SiQDs-ZnO 6% y SiQDs-ZnO 9%.

Coordenadas cromáticas CIE1931 y análisis de pureza de color Fotoluminiscencia

Los espectros fotoluminiscentes de las muestras ZnO sin y con partículas de Silicio embebidas, se caracterizaron por sus coordenadas cromáticas de la Commission Internationale de L'Eclairage (CIE) 1931, como se muestra en la siguiente figura 11 a) - d). Utilizando la ecuación aproximada de McCamy's (3) se calculó la temperatura de color correlacionada (CCT) de cada emisión (McCamy, 1992; Meza-Rocha, et.al., 2017).

$$CCT = -449n^3 + 3525n^2 + 6823.3n + 5520.33 \quad (3)$$

donde: $n = \frac{(x-x_e)}{(y-y_e)}$ es la pendiente recíproca y ($x_e = 0.332$, $y_e = 0.186$) son las coordenadas del epicentro de convergencia. El óxido de zinc exhibe luz blanca de día con una CCT de 5051 K. Las muestras con 6 y 9 % de NPs Si también tienen una emisión luz blanca de día y temperaturas de 5239 K and 5259 K respectivamente. Finalmente, la muestras con 9 % de nanopartículas embebidas produce luz verde y tiene una CCT 7479 K (Sun, et.al., 2013).

La pureza del color (CP) se calculó utilizando la longitud de onda dominante, que se puede obtener dibujando una línea recta de la fuente estándar CIE1931 C, a través de las coordenadas de la muestra, hasta que la línea cruce el borde exterior de los puntos a lo largo del borde espectral de el diagrama cromático. La pureza del color es la media ponderada de las coordenadas (x, y) relativa a las coordenadas de la fuente estándar C y las coordenadas de la longitud de onda dominante. La siguiente expresión (4) se utiliza para calcularla:

$$CP = \frac{\sqrt{(x-x_i)^2+y-y_i^2}}{\sqrt{(xd-x_i)^2+yd-y_i^2}} \times 100 \quad (4)$$

donde: (x, y) y (xi, yi) son las coordenadas de la fuente de luz y la fuente estándar CIE1931 C (0.3101, 0.3162), respectivamente, y (xd, yd) son las coordenadas de la longitud de onda dominante (Lou & Hao, 2004). En la tabla III se muestra una comparación de las coordenadas cromáticas CIE, la temperatura de color correlacionada, longitud de onda dominante, pureza de color y el color de emisión de ZnO, SiQDs-ZnO.

Tabla 3. Comparación de las coordenadas cromáticas CIE calculadas de los espectros de fotoluminiscencia, CCT, longitud de onda dominante, CP y el color de emisión de ZnO y SiQDs-ZnO.

Muestra	Coordenadas CIE (x,y)	CCT(K)	Longitud de Onda Dominante (nm)	CP (%)	Color de Emisión
ZnO	(0.3480, 0.4103)	5051	567	35.99	Luz blanca de día
SiQDs-ZnO 3%	(0.3417, 0.4163)	5239	563	34.99	Luz blanca de día
SiQDs-ZnO 6%	(0.3410, 0.4162)	5259	563	34.89	Luz blanca de día
SiQDs-ZnO 9%	(0.2718, 0.3845)	7479	513	13.98	Verde

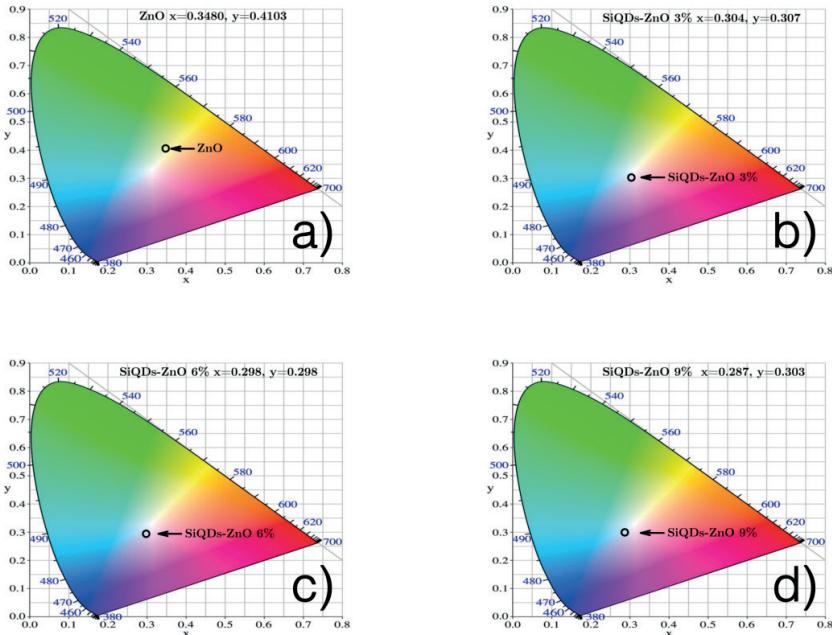


Figura 11. Coordenadas cromáticas CIE1931 de ZnO, SiQDs-ZnO 3%, SiQDs-ZnO 6% y SiQDs-ZnO 9%.

Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS)

Los estados químicos de las películas fueron determinados por Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por Rayos X usando un espectrómetro Perkin Elmer Phi 5100 equipado de una fuente no-monocromática de magnesio Ka (1253,6 eV). La energía de paso de la operación era 18 eV y el pico principal de C 1s situado en 284,8 eV fue utilizado para la calibración de la energía.

En la figura 12 podemos observar los espectros de foto emisión Si $2p$ de las películas de ZnO y SiQDs-ZnO. Todas las muestras, a excepción de la película de ZnO, muestran dobletes situados en 101.24 eV, 101.93 eV y 102.69 eV que corresponden a las señales Si $^{2+}$, Si $^{3+}$ y Si $^{4+}$, respectivamente. La presencia de estos estados de oxidación puede estar relacionados con defectos (López, et.al., 2012).

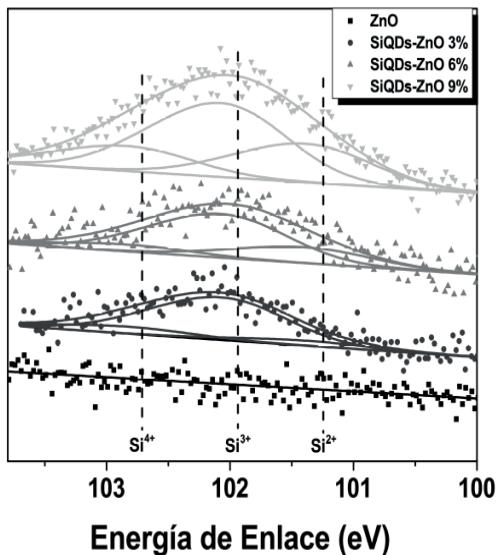


Figura 12. Espectros de foto emisión Si $2p$ de las películas de ZnO, SiQDs-ZnO 3%, SiQDs-ZnO 6% y SiQDs-ZnO 9%.

Caracterización Eléctrica de Celdas Solares con recubrimiento de ZnO y SiQDs-ZnO

Para la caracterización de la eficiencia de celdas solares comerciales (2×4 cm), se depositaron los cuatro diferentes recubrimientos por centrifugación en el lado de la ventana de la celda solar. Para ello, se dispersaron $180 \mu\text{L}$ del material con una velocidad angular de 4000 RPM durante 60 segundos como se muestra en la figura 13. Las curvas de voltaje y corriente de los dispositivos se midieron antes y después de la adición de los recubrimientos anteriormente descritos en condiciones estándar (Temperatura de la celda: 25°C , irradiancia de 1000 W/m^2 bajo un filtro Air Mass 1.5G). En todos los casos, la utilización de ZnO y SiQDs-ZnO mejoró el rendimiento de las celdas solares. En general, la densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}) tuvo una mejora más pronunciada que el voltaje de circuito abierto (V_{oc}), como se muestra en la figura 14, da como resultado en incrementos de las eficiencias de conversión de radiación solar en corriente eléctrica. El mayor incremento se obtuvo al incorporar SiQDs-ZnO 6 % (figura 14 c)), donde el V_{oc} aumentó de 0.562 V a 0.572 V , la J_{sc} pasó de 16.74 mA/cm^2 a 21.07 mA/cm^2 y a pesar de que el factor de llenado (FF) decremento de 46.04% a 42.28% , en conjunto de estos parámetros se llegó a una mejora de la eficiencia de conversión de potencia (PCE) del 4.33% a 5.09% para una mejora general del 17.58% . Para la celda solar que se recubrió solo con ZnO (figura 14 a)), el V_{oc} aumentó de 0.570 V a 0.580 V , la J_{sc} también aumentó de 16.3 mA/cm^2 a 16.67 mA/cm^2 y el FF aumentó de 44.86% a 47.99% , lo que representa un aumento general de 4.16% a 4.64% en el PCE para una mejora general del PCE del 11.37% . Al utilizar SiQDs-ZnO 3 % (figura 14 b)), el V_{oc} se conservó en 0.570 V , el J_{sc} aumentó

de 16.58 mA/cm^2 a 20.98 mA/cm^2 y el FF disminuyó de 48.86 % a 45.09 %, se observó que el PCE aumentó de 4.61 % a 5.39 % para una mejora general del PCE de 16.73 %. Para finalizar se utilizó el recubrimiento SiQDs-ZnO 9 % (figura 14 d)) el Voc incremento de 0.562 V a 0.566 V, la Jsc mejoró de 16.68 mA/cm^2 a 20.10 mA/cm^2 y el FF disminuyó de 44.32 % a 38.99 %, con lo cual se obtuvo un aumento de 4.15 % a 4.43 % de PCE y una mejora general del 6.75 %. Los parámetros de rendimiento de las celdas solares de cada recubrimiento se muestran en la tabla IV.

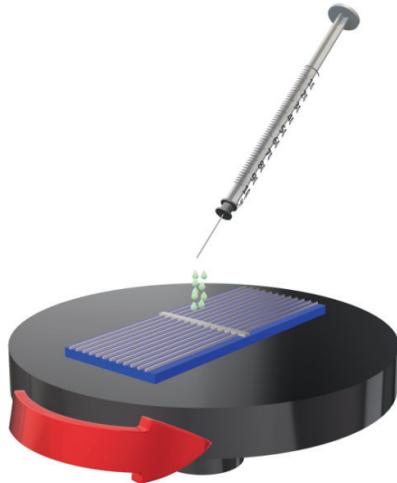


Figura 13. Diagrama esquemático del proceso de depósito de ZnO y SiQDs-ZnO sobre celdas solares comerciales.

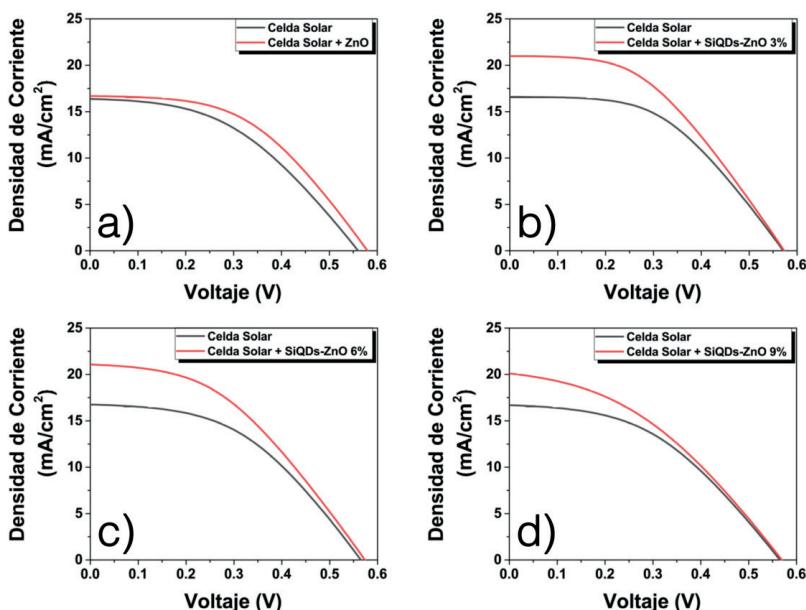


Figura 14. Curvas IV de celdas solares comerciales con recubrimientos de ZnO y SiQDs-ZnO.

Tabla 4. Parámetros del desempeño de las celdas solares de Silicio antes y después del uso de ZnO y SiQDs-ZnO.

Desempeño de la celda solar	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
Celda solar	0.570	16.30	44.86	4.16
Celda solar + ZnO	0.580	16.67	47.99	4.64
Celda solar	0.570	16.58	48.86	4.61
Celda solar + SiQDs-ZnO 3%	0.570	20.98	45.09	5.39
Celda solar	0.570	16.74	45.39	4.33
Celda solar + SiQDs-ZnO 6%	0.570	21.07	42.42	5.09
Celda solar	0.570	16.68	43.70	4.15
Celda solar + SiQDs-ZnO 9%	0.570	20.10	38.71	4.43

CONCLUSIONES

Se sintetizó óxido de zinc con diferentes porcentajes de nanopartículas de silicio embebidas por la técnica de sol gel. Se obtuvo una mejora significativa en la respuesta luminiscente y emisiones sintonizables del ZnO, en relación a la cantidad de silicio presente. Este material se utilizó como recubrimientos en celdas solares comerciales teniendo como resultados aumentos en la eficiencia. El mayor incremento se obtuvo al incorporar SiQDs-ZnO 6 %, donde el Voc aumento de 0.562 V a 0.572 V, la Jsc pasó de 16.74 mA/cm² a 21.07 mA/cm² y a pesar de que el FF disminuyó de 46.04 % a 42.28 %, en conjunto de estos parámetros se llegó a una mejora de la eficiencia del 4.33 % a 5.09 % para una mejora general del 17.58 %.

REFERENCIAS

- Ammaih, Y., Hartiti, B., Ridah, A., Lfakir, A., Soucase, B. M., & Thevenin, P. (2016, November). Effect of F-doping on structural, electrical, and optical properties of ZnO thin films for optoelectronic application. In *2016 International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC)* (pp. 208-211). IEEE.
- Bera, S., Udayabhanu, G., Narayan, R., & Rout, T. K. (2016). Methodologies of application of sol-gel based solution onto substrate: A review. *Journal of Coating Science and Technology*, 3(1), 9-22.
- Burstein, E. (1954). Anomalous optical absorption limit in InSb. *Physical review*, 93(3), 632.
- Clatot, J., Nistor, M., & Rougier, A. (2013). Influence of Si concentration on electrical and optical properties of room temperature ZnO: Si thin films. *Thin Solid Films*, 531, 197-202.
- Dimitriev, Y., Ivanova, Y., & Iordanova, R. (2008). History of sol-gel science and technology. *Journal of the University of Chemical technology and Metallurgy*, 43(2), 181-192.
- Hench, L. L., & West, J. K. (1990). The sol-gel process. *Chemical reviews*, 90(1), 33-72.
- Hirst, L. C., & Ekins-Daukes, N. J. (2011). Fundamental losses in solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 19(3), 286-293.

Huang, X., Han, S., Huang, W., & Liu, X. (2013). Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters. *Chemical Society Reviews*, 42(1), 173-201.

Huang, Y., Zheng, H., Ball, I., & Luo, Z. (2001). Advances in sol-gel technology. *Ceramic industry*, 151(13), 17-20.

Kalytchuk, S., Gupta, S., Zhovtiuk, O., Vaneski, A., Kershaw, S. V., Fu, H., ... & Rogach, A. L. (2014). Semiconductor nanocrystals as luminescent down-shifting layers to enhance the efficiency of thin-film CdTe/CdS and crystalline Si solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(30), 16393-16400.

Kandjani, A. E., Shokuhfar, A., Tabriz, M. F., Arefian, N. A., & Vaezi, M. R. (2009). Optical properties of Sol-Gel prepared nano ZnO. The effects of aging period and synthesis temperature. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 11(3), 289-295.

Khan, M. F., Ansari, A. H., Hameedullah, M., Ahmad, E., Husain, F. M., Zia, Q., ... & Aliev, G. (2016). Sol-gel synthesis of thorn-like ZnO nanoparticles endorsing mechanical stirring effect and their antimicrobial activities: Potential role as nano-antibiotics. *Scientific reports*, 6(1), 1-12.

Kumar, A., Yadav, N., Bhatt, M., Mishra, N. K., Chaudhary, P., & Singh, R. (2015). Sol-gel derived nanomaterials and it's applications: a review. *Research Journal of Chemical Sciences*, ISSN, 2231, 606X.

Lin, B., Fu, Z., & Jia, Y. (2001). Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates. *Applied physics letters*, 79(7), 943-945.

López, J. A. L., López, J. C., Valerdi, D. V., Salgado, G. G., Díaz-Becerril, T., Pedraza, A. P., & Gracia, F. F. (2012). Morphological, compositional, structural, and optical properties of Si-nc embedded in SiO x films. *Nanoscale research letters*, 7, 1-10.

Lou, Z., & Hao, J. (2004). Cathodoluminescence of rare-earth-doped zinc aluminate films. *Thin Solid Films*, 450(2), 334-340.

McCamy, C. S. (1992). Correlated color temperature as an explicit function of chromaticity coordinates. *Color Research & Application*, 17(2), 142-144.

Meza-Rocha, A. N., Camarillo, I., Lozada-Morales, R., & Caldiño, U. (2017). Reddish-orange and neutral/warm white light emitting phosphors: Eu³⁺, Dy³⁺ and Dy³⁺/Eu³⁺ in potassium-zinc phosphate glasses. *Journal of Luminescence*, 183, 341-347.

Pudasaini, P. R., & Ayon, A. A. (2013, April). High performance nanopillars array silicon solar cells. In *2013 Symposium on Design, Test, Integration and Packaging of MEMS/MOEMS (DTIP)* (pp. 1-5). IEEE.

Richards, B. S. (2006). Enhancing the performance of silicon solar cells via the application of passive luminescence conversion layers. *Solar energy materials and solar cells*, 90(15), 2329-2337.

Samuel, E. P., Bhadane, H., Chandra, U., & Gautam, D. K. (2014). Sol gel Spin coated ZnO thin films for biosensing applications. *Int J Eng Technol Res*, 2, 42-44.

Schmidt, J., Merkle, A., Brendel, R., Hoex, B., de Sanden, M. V., & Kessels, W. M. M. (2008). Surface passivation of high-efficiency silicon solar cells by atomic-layer-deposited Al₂O₃. *Progress in photovoltaics: research and applications*, 16(6), 461-466.

Scholes, G. D., Fleming, G. R., Olaya-Castro, A., & Van Grondelle, R. (2011). Lessons from nature about solar light harvesting. *Nature chemistry*, 3(10), 763-774.

Solar Cells," IEEE Transactions on Electron Devices, vol. 38, no. 8, pp. 1925–1934, 1991.

- Stöber, W., Fink, A., & Bohn, E. (1968). Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of colloid and interface science*, 26(1), 62-69.
- Sun, C. Y., Wang, X. L., Zhang, X., Qin, C., Li, P., Su, Z. M., ... & Li, J. (2013). Efficient and tunable white-light emission of metal–organic frameworks by iridium-complex encapsulation. *Nature communications*, 4(1), 2717.
- Trupke, T., Green, M. A., & Würfel, P. (2002). Improving solar cell efficiencies by down-conversion of high-energy photons. *Journal of applied physics*, 92(3), 1668-1674.
- Tyona, M. D. (2013). A theoretical study on spin coating technique. *Advances in materials Research*, 2(4), 195.
- Vega-Garita, V., Matamoros-Quesada, J., & Vega-Baudrit, J. (2014). Síntesis de CeO₂: propiedades del sol-gel y caracterización de las nanopartículas obtenidas. *Revista Tecnología en Marcha*, 27(3), ág-62.
- Viezbicke, B. D., Patel, S., Davis, B. E., & Birnie III, D. P. (2015). Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system. *physica status solidi (b)*, 252(8), 1700-1710.
- Wang, J., Ye, D. X., Liang, G. H., Chang, J., Kong, J. L., & Chen, J. Y. (2014). One-step synthesis of water-dispersible silicon nanoparticles and their use in fluorescence lifetime imaging of living cells. *Journal of Materials Chemistry B*, 2(27), 4338-4345.
- Zanto, E. J., Al-Muhtaseb, S. A., & Ritter, J. A. (2002). Sol–gel-derived carbon aerogels and xerogels: design of experiments approach to materials synthesis. *Industrial & engineering chemistry research*, 41(13), 3151-3162.
- Zhang, Q. Y., & Huang, X. Y. (2010). Recent progress in quantum cutting phosphors. *Progress in materials Science*, 55(5), 353-427.
- Zhao, J., & Green, M. A. (1991). Optimized antireflection coatings for high-efficiency silicon solar cells. *IEEE Transactions on electron devices*, 38(8), 1925-1934.
- Znaidi, L. (2010). Sol–gel-deposited ZnO thin films: A review. *Materials Science and Engineering: B*, 174(1-3), 18-30.

CAPÍTULO 8

DEPOSITO POR LÁSER PULSADO (PLD)

Fecha de aceptación: 02/05/2025

Michelle Judith Salgado Meza

Universidad de Sonora

RESUMEN

Este capítulo examina el Depósito por Láser Pulsado (PLD, por sus siglas en inglés), una técnica versátil para la creación de películas delgadas utilizadas en diversas aplicaciones tecnológicas. PLD utiliza un láser de alta energía para vaporizar material de un blanco, que luego se deposita sobre un sustrato formando una película delgada. Esta técnica es conocida por su capacidad para crear películas de alta calidad con una composición química que refleja fielmente la del material del blanco.

El capítulo comienza describiendo los componentes básicos de un sistema PLD: un láser de alta potencia, típicamente un láser de excímero o de Nd:YAG, un blanco de material objetivo, y una cámara de vacío donde se realiza el depósito. El láser se enfoca en el blanco, provocando la ablación del material en forma de un plasma

que se expande hacia el sustrato colocado en la línea de visión. Este proceso permite el control preciso de la composición y la estructura de la película depositada, lo que es esencial para aplicaciones donde se requieren propiedades específicas de los materiales, como en superconductores, películas ferromagnéticas y materiales piezoelectricos.

El capítulo detalla los parámetros clave que influyen en el proceso de PLD, incluidos la energía y la longitud de onda del láser, la distancia entre el blanco y el sustrato, la presión del gas ambiente y la temperatura del sustrato. Cada uno de estos parámetros afecta el tamaño de las partículas, la tasa de deposición y la morfología de la película resultante. Se discuten en profundidad los efectos de variar estos parámetros, proporcionando ejemplos de cómo diferentes configuraciones pueden influir en la calidad y las propiedades de las películas delgadas producidas.

Se presentan varios ejemplos de materiales que se pueden sintetizar

utilizando PLD, como superconductores de alta temperatura, películas ferromagnéticas y materiales cerámicos avanzados. Cada caso de estudio demuestra cómo la técnica permite el depósito de películas con alta fidelidad composicional y excelente control de la microestructura, lo que es crucial para la investigación de nuevos materiales y el desarrollo de dispositivos de alto rendimiento.

Además, el capítulo explora las ventajas y limitaciones de PLD. Las ventajas incluyen la capacidad de depositar casi cualquier material, desde metales hasta compuestos complejos, y la facilidad para ajustar las condiciones de proceso para optimizar las propiedades de las películas. Sin embargo, también se discuten limitaciones como la necesidad de un alto vacío y equipos costosos, y la dificultad para escalar el proceso a niveles industriales.

INTRODUCCIÓN

La ablación láser es el conjunto que acoge varias técnicas para obtener películas delgadas en las que el material se encuentra en forma de bullo en estado sólido y es evaporado por un haz de rayo láser para adherirse así al sustrato. El método permite evaporar muchos tipos de materiales incluidos semiconductores, aislantes, superconductores, ferroeléctricos, polímeros e incluso aquellos con alto punto de fusión.

El sistema consiste en un láser, que es la fuente de excitación y una cámara al vacío donde se lleva a cabo la evaporación. Se pueden utilizar diferentes láseres con frecuencias desde el infrarrojo hasta el ultravioleta cercano y en este modo (PVD) se usa un láser en operación continua. El blanco y el sustrato están separados unos centímetros. El blanco generalmente está rotando para obtener una película homogénea y el sustrato se calienta para tener una adhesión mayor del material y un mejor crecimiento epitaxial. La técnica de PLD (Depósito por Láser pulsado, por sus siglas en inglés, utilizadas en adelante para hacer referencia a esta técnica) se ubica en este conjunto de sistemas, dentro de la clasificación de Depósito por Vapores Físicos (PVD, por sus siglas en inglés) (Schöning, et.al., 2001).

El depósito por láser pulsado es una técnica que funciona bajo el principio de la ablación láser con la diferencia de que en esta el láser no trabaja de manera continua si no en forma de pulsos, como su nombre lo indica, condición que contribuye en las características finales de las películas obtenidas.

Para obtener películas delgadas por PLD se hace incidir un haz de rayo láser sobre el blanco del material a cierta frecuencia, el material se evapora desprendiéndose del blanco y elevándose a manera de pluma para depositarse así en el sustrato, el cual se encuentra en una posición sobre el blanco y separado de él unos centímetros.

Las partes del equipo son las observadas en la figura 1: Una cámara con un conjunto de bombas para ponerla a alto vacío, se recomienda que ésta tenga una ventana para verificar el correcto funcionamiento del equipo, el láser como fuente, un conjunto de

espejos para dirigir el haz de rayo láser, un plato para colocar el blanco del material a ablucionar, el cual pudiera ser también un carrusel de platos para poder depositar distintos materiales en una misma película, una superficie para colocar el substrato posicionada sobre el plato del blanco y separada de esta algunos centímetros y a su vez incorporada a un calentador.

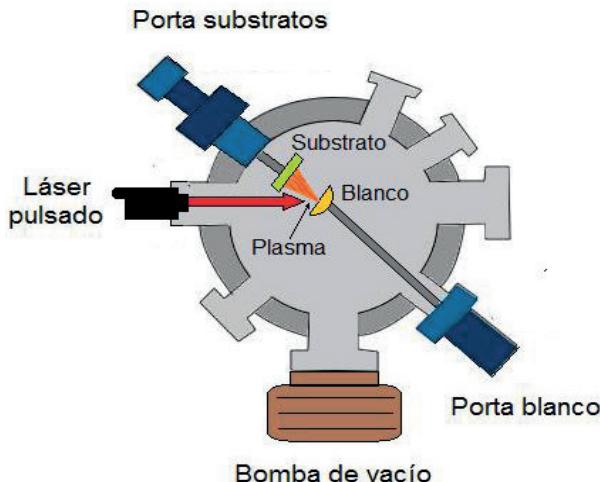


Figura 1. Equipo para PLD.

Las reacciones físicas que ocurren dentro de la cámara durante el depósito pueden dividirse en cuatro partes:

1. Primero la superficie del material objetivo absorbe la radiación del láser; la profundidad con la que el láser penetre dependerá de la longitud de onda de éste y del índice de refracción del blanco, el campo eléctrico generado por el láser es tan fuerte que los electrones se excitan, decaen al estado basal y emiten fonones, calentando la superficie. Debido a que en esta parte se deposita una gran cantidad de energía en un espacio muy pequeño y un tiempo muy corto (en el orden de pocos nanosegundos) aparece una interfaz sólido-líquido en la superficie que se mueve hacia el interior y continúa avanzando mientras el material se evapora en una forma muy particular llamada pluma.

2. La absorción fotónica del vapor del material forma un plasma paralelo al vector normal del objetivo al sustrato debido a la repulsión de Coulomb, constituido por iones, moléculas, gotas pequeñas y partículas del blanco que son arrancadas íntegramente de él. Una vez formada la pluma esta se va a propagar al blanco, la dirección dependerá del ángulo de incidencia del láser, la densidad de la pluma se puede describir mediante una curva Gaussiana.

La forma que adquiere la pluma depende directamente de la presión a la que se encuentre la cámara: si el vacío es muy bueno, por lo general ultra alto vacío, el cual

se consigue haciendo fluir un gas inerte al interior del equipo llamado también gas de fondo, la pluma será delgada y dirigida hacia arriba; los gases inertes ayudan a disminuir la dispersión. Si el vacío es medio, se observa una separación entre los iones de alta energía y las especies menos energéticas, ensanchando con ello la pluma. Si el vacío es pobre y por lo tanto la presión es alta la expansión de la pluma será mayor, en este caso las especies de alta energía desaceleran y como consecuencia las tasas de depósito se reducirán e incluso pueden presentarse cambios en la estequiometría de las películas.

La expansión de la pluma en el vacío se considera adiabática, siempre que no haya transferencia de masa y energía a la pluma de la ablación, por lo tanto, la expansión de la pluma se denomina casi libre de colisiones. Según el modelo Anisimov, et.al. (1996), la expansión de la columna se caracteriza por un elipsoide. Como la tasa de ablación (en el láser a ns, del cual se hablará más adelante) excede de 0.1 de monocapa por segundo, se forman altas densidades de partículas en la superficie del objetivo. La dispersión múltiple entre especies de plumas tiende a equilibrar térmicamente el plasma, dando como resultado la formación de la llamada capa de Knudsen (Yang, et.al., 2000). Esta capa modifica la distribución de Maxwell-Boltzmann a una función de desplazamiento, que incluye el centro de velocidad de masa dado por:

$$f(v) = A \left(\frac{m}{2\pi k} \right)^{\frac{3}{2}} v^n \exp\left(-\frac{mv^2-u^2}{2kT} \right) dv \quad (1)$$

Donde m es la masa de las partículas, k es la constante de Boltzmann, v es la velocidad a lo largo de la dirección de propagación, u es la velocidad de la corriente, T es la velocidad de la corriente que describe la distribución angular de la propagación y n es un número entero.

Como se mencionó, se puede utilizar un gas de fondo para reducir la energía cinética de la especie de pluma y para aumentar el número de reacciones químicas entre la pluma y el gas formando con ello especies atómicas y diatómicas. A una presión de fondo baja (<1 Pa), la expansión de la pluma es similar a la ablación en el vacío. A presiones de fondo intermedias (10–100 Pa), el gas de fondo influye progresivamente en la dinámica de la pluma. Durante la expansión de la pluma en un gas de fondo, empuja el gas hacia afuera, introduciendo así una compresión del gas y de la columna de plasma. Si se reduce la trayectoria libre media de la especie de la pluma se forma una onda de choque y la presión de la pluma iguala la presión de fondo (Amoruso, et.al., 1999). Según el modelo de Zeldovich y Raizer, la masa de la pluma se puede determinar de la siguiente manera:

$$M_p \approx \frac{2}{3} \pi R^2 s k w p_g \quad (2)$$

Donde p_g representa la densidad del gas y Rskw es la distancia a la que comienza la onda de choque hemisférica.

La expansión esférica calculada utilizando el modelo de onda expansiva puede describirse como:

$$R_{b,w}(t) = \varepsilon_0 \left(\frac{2\varepsilon_0}{\rho_g} \right)^{\frac{1}{5}} t^{\frac{2}{5}} \quad (3)$$

Donde ε y ρ son constantes determinadas por la relación de calor específico y la densidad de masa de la película.

A presiones superiores a los 100 Pa, tiene lugar un fuerte confinamiento de la pluma con una corta distancia de detención.

3. Una vez formada la pluma el material se deposita en el sustrato. En este punto se determina la calidad de las películas ya que las especies que salieron del blanco con alta energía pueden occasionar pulverización en el objetivo causando la formación de defectos (Zúñiga & Requena, 2007).

4. Al momento en el que el pulso del láser se detiene, el blanco se re-solidifica recuperando por sí solo su morfología.

El modelo térmico utilizado para estudiar la interacción entre el láser y el sólido despreciando la difusión térmica es el dado por la siguiente ecuación:

$$A(x, t) = [1 - R(x, t)] I(t) \alpha e^{-\alpha x} \quad (4)$$

Donde: A es la energía debido al láser en cada punto del espacio y en cada instante, I(t) la intensidad del pulso del láser, α el coeficiente de absorción del blanco y R su reflectividad.

Al considerar que en la primera etapa del proceso hay una transición líquido-vapor se extiende el modelo térmico incluyendo el efecto de la presión superficial del líquido (Ps) sobre la temperatura de vaporización (Tv) con la ecuación de Clausius-Clapeyron (Vaziri, et.al., 2010):

$$Tv = \left[\frac{1}{T_o} - \ln \ln \left(\frac{P_s/P_o}{\Delta H} \right) \right]^{-1} \quad (5)$$

Donde: T_o es la temperatura de vaporización, P_o presión atmosférica y ΔH el calor latente de vaporización.

El proceso de nucleación y la cinética de crecimiento de la película dependen de varios parámetros:

Características del láser: el flujo (Joule/cm²) y la energía del láser y el grado de ionización del material afectarán la calidad y la estequiométría de la película (Ohnishi, et.al., 2008). En general, la densidad de nucleación aumenta de manera proporcional con el flujo de depósito por lo que si el láser cuenta con una menor longitud de onda la tasa de depósito será mayor.

Temperatura de la superficie: esta tiene un gran efecto sobre la densidad de nucleación la cual disminuye a medida que aumenta la temperatura (Ferguson, et.al., 2009). El calentamiento de la superficie se puede obtener mediante una placa calentadora directamente en contacto al momento de la síntesis o con un láser de CO₂ (May-Smith, et.al., 2008).

Superficie del sustrato: la preparación previa de la superficie (como el grabado químico) (Koster, et.al., 1998), el mal funcionamiento del sustrato y su rugosidad pueden afectar el crecimiento.

Presión: como se mencionó anteriormente, contar con un alto vacío obtenido mediante el flujo de un gas inerte es importante para la forma de la pluma y para asegurar una transferencia estequiométrica optima del material objetivo a la película de lo contrario se verá afectada la calidad del depósito (Ohtomo, & Hwang, 2007).

En la técnica de PLD se produce una sobresaturación en el sustrato durante la duración del pulso del láser, el cual dura alrededor de 10 a 40 nanosegundos (Granozio, et.al., 2006) dependiendo de su naturaleza, lo que contribuye a que la rugosidad de la película depositada sea mínima.

Las ventajas de esta técnica son (Schneider & Lippert, 2010):

- Se pueden evaporar compuestos complejos y conservar su estequiometría.
- El proceso resulta muy limpio ya que la fuente está fuera de la cámara y el tiempo de duración del depósito es generalmente corto.
- El control de la tasa de crecimiento es muy preciso.
- Su reproducibilidad es alta.
- El hecho de que el láser no forme parte del sistema de vacío permite tener un grado de libertad considerable en la geometría de la ablación.

Entre las desventajas que presenta la técnica se encuentran:

- Debido a las altas energías del láser pueden ser expulsadas tanto partículas macroscópicas como microscópicas, lo que puede ser perjudicial para las propiedades deseadas de las películas.
- La gran energía cinética de algunas especies de plumas provoca la vibración y defectos en la superficie del sustrato y de la película en crecimiento.

Utilizando la técnica de PLD son posibles tres modos de crecimiento (Aziz, 2008):

Crecimiento capa por capa: en este modo de crecimiento, las islas se nuclean en la superficie hasta alcanzar una densidad de isla crítica, a medida que se agrega más material las islas continúan creciendo hasta que comienzan a toparse entre sí, esto se conoce como coalescencia. Una vez que se alcanza la coalescencia, la superficie tiene una gran cantidad de huecos, al agregar material adicional a la superficie los átomos se difunden en estos huecos para completar la capa. Este proceso se repite para cada capa subsiguiente. Este crecimiento se ejemplifica en la figura 2.

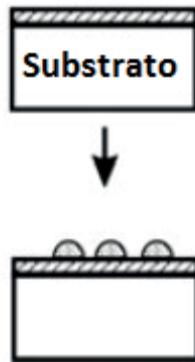


Figura 2. Crecimiento capa por capa.

Crecimiento por flujo escalonado: algunos sustratos tienen un error asociado con el cristal (ver figura 3). Estos errores dan lugar a pasos atómicos en la superficie. En el crecimiento de flujo escalonado, los átomos llegan a la superficie y se difunden hasta un borde escalonado antes de que tengan la oportunidad de nuclear una isla de superficie. La superficie de crecimiento se ve como pasos que viajan a través de la superficie. Este modo de crecimiento se obtiene mediante temperaturas elevadas (Lippmaa, et.al., 2000).

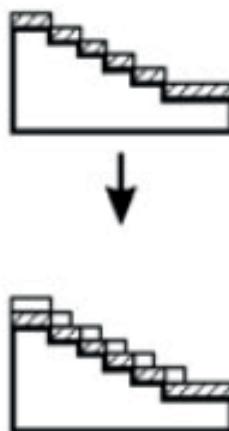


Figura 3. Crecimiento por flujo escalonado.

Crecimiento 3D: este modo es similar al crecimiento capa por capa, excepto que una vez que se forma una isla, otra isla adicional se nucleará en la parte superior de la primera, por lo tanto, el crecimiento no persiste capa por capa, y la superficie se vuelve rugosa cada vez que se agrega material. Este tipo de crecimiento se observa en la figura 4.

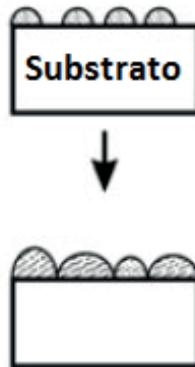


Figura 4. Crecimiento 3D.

Proceso y rutina de PLD

En la figura 5 se puede observar un ejemplo del proceso de síntesis por PLD, en el cual se depositan películas de CdS dopadas con Sb₂S₃.

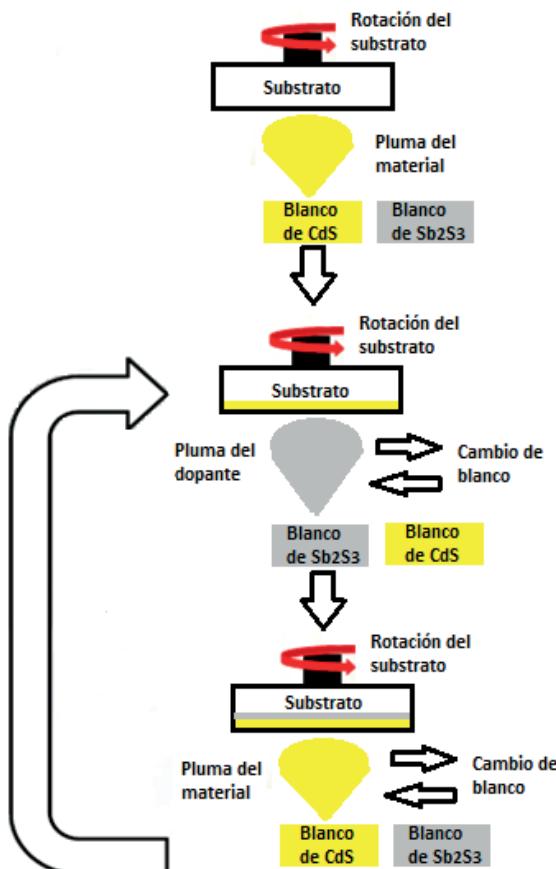


Figura 5. Proceso de síntesis por PLD.

El proceso se describe a continuación:

Se inicia encendiendo el láser y a través de su software de control se pone a calentar. Para abrir la cámara se cierra la compuerta que aísla a las bombas de vacío y se apaga primero la bomba turbo-molecular y después la mecánica, un esquema de cada una de ellas es mostrado en la figura 6, con esto se va poniendo la cámara a presión atmosférica, se introduce nitrógeno para agilizar el proceso, una vez alcanzada una presión de 7.4×10^{-2} Torr se abre la compuerta principal de la cámara y se coloca el extractor de vapores por 5 minutos para sacar los residuos de gases que hayan quedado, se cierra el flujo de nitrógeno.

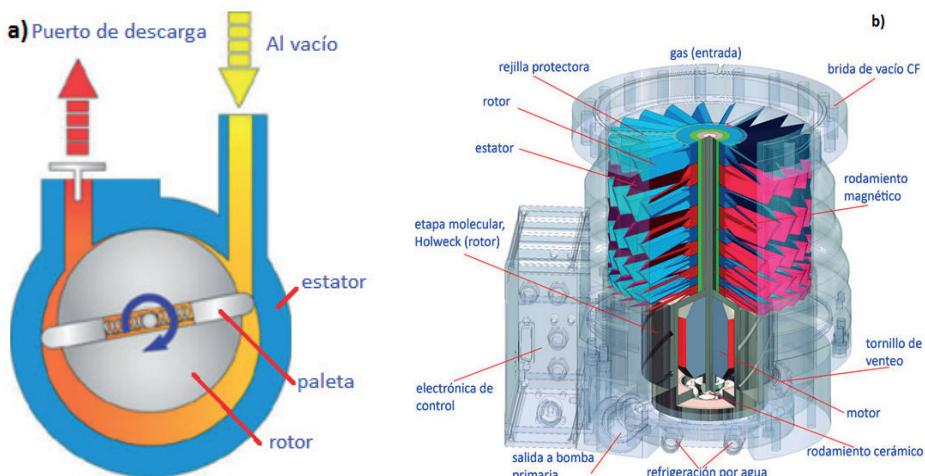


Figura 6. a) Bomba mecánica, b) bomba turbo-molecular.

Previamente se preparan los sustratos, se colocan en el porta-sustratos pegándolos con cinta kapton, si el depósito se realiza a bajas temperaturas o con pintura de plata si es a altas. Se introduce el porta-sustratos a la cámara colocándolo en su carrusel, se baja el calentador sobre el porta-sustratos, se miden las energías del láser tanto dentro como fuera de la cámara para tener un mejor control del depósito, se introducen los blancos en su carrusel posicionándolos mediante el software y se cierra la cámara principal.

Una vez realizado todo lo anterior se procede a hacer vacío en la cámara, se abre la compuerta, se enciende la bomba mecánica, una vez alcanzada la presión de 1×10^{-1} Torr se enciende la bomba turbo-molecular utilizando el software a una frecuencia de 250Hz por 15 minutos aproximadamente y después se lleva a su máxima capacidad a 1,000 Hz hasta lograr el alto vacío, este proceso toma desde una hora con 45 minutos hasta 3 horas en ocasiones, dependiendo la funcionalidad de las bombas y la limpieza dentro de la cámara.

Ya que se ha controlado todo lo anterior se inicia la rutina de depósito, mostrada en la figura 7, desde el software: se lleva la bomba turbo-molecular a 250Hz, se calienta el sustrato, se introduce argón para alcanzar una presión de 90 mTorr, se realiza una preablación de los blancos para eliminar contaminantes en sus superficies, se abre el

obturador y se realiza el depósito, se detiene el flujo de argón, se enfriá el sustrato y se procede de nuevo a poner la cámara en presión atmosférica para poder retirar las muestras.

Si se desea realizar dopajes por medio de PLD es recomendable primero realizar un estudio de la velocidad de crecimiento de los distintos materiales por separado depositando el mismo número de pulsos para cada material y auxiliándose por alguna técnica de caracterización (puede ser por SEM, microscopía electrónica de barrido, por sus siglas en inglés, como se muestra en la figura 8) para medir el grosor de las películas obtenidas por separado, con esto podrá calcular sus porcentajes de dopaje. Puede realizar un dopado a manera de multicapas intercalando los blancos de los materiales, o sólo depositar el material principal y después el dopante en una bi-capa como se muestra en la figura 9.

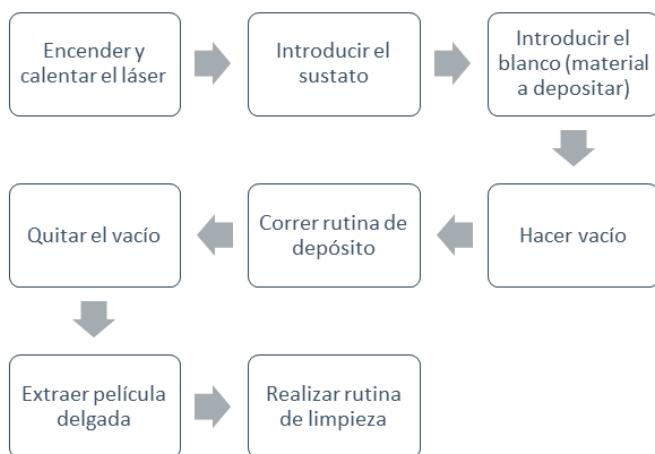


Figura 7. Rutina de depósito por PLD.

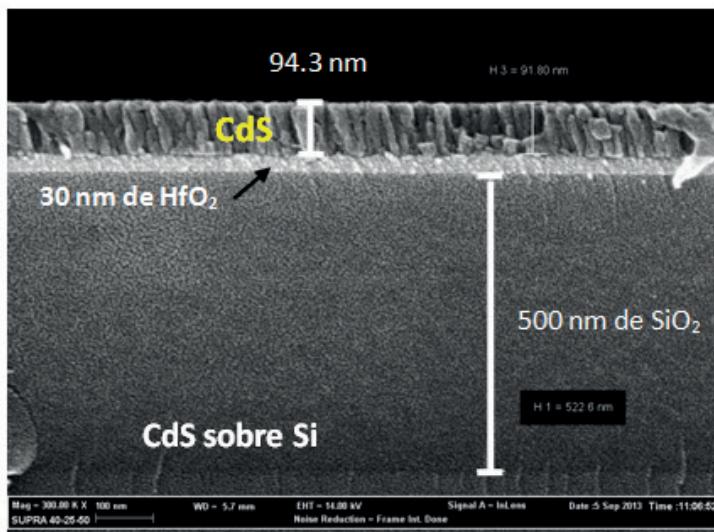


Figura 8. micrografías por SEM para medir el espesor de los depósitos.

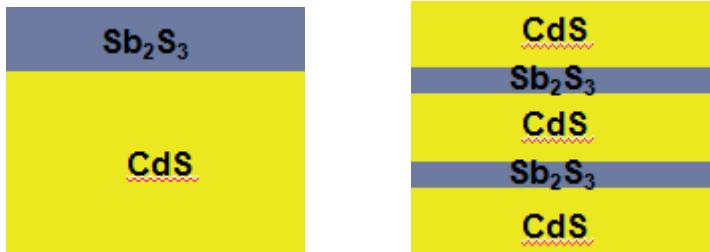


Figura 9. Ejemplos de co-dopaje por PLD.

En la figura 10 se observa la cámara de PLD ubicada en la Universidad de Texas en Dallas en el Laboratorio de Investigación en Ciencias Naturales e Ingeniería.

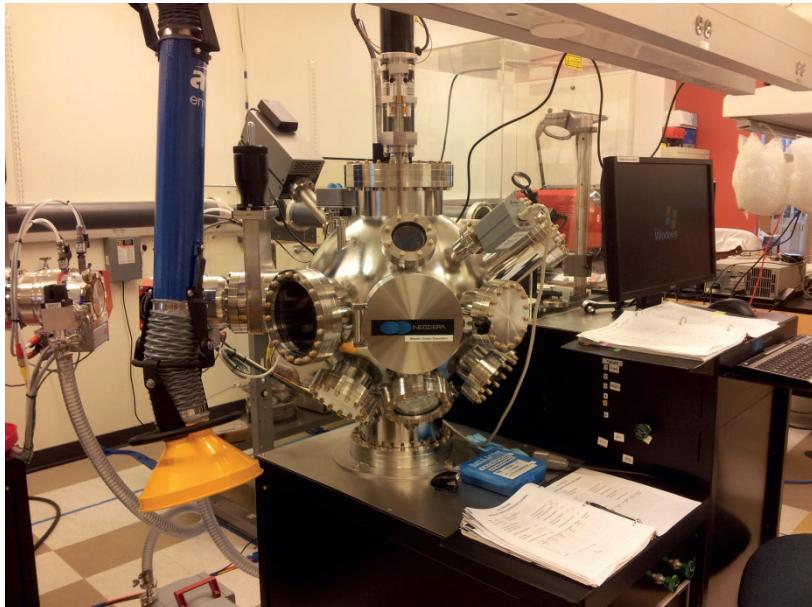


Figura 10. Cámara principal para PLD de UTD.

Láseres

Con el avance tecnológico se han utilizado muchos tipos de láseres pulsados para la ablación de materiales sólidos, de los primeros en ser aplicados fueron los láseres de rubí, cuya anatomía se muestra en la figura 11. En la actualidad, los sistemas de ablación láser están equipados con láseres de estado sólido del tipo Nd:YAG (neodimio-itrio-aluminio-granate) o excímeros. La selección del láser dependerá de las prioridades.

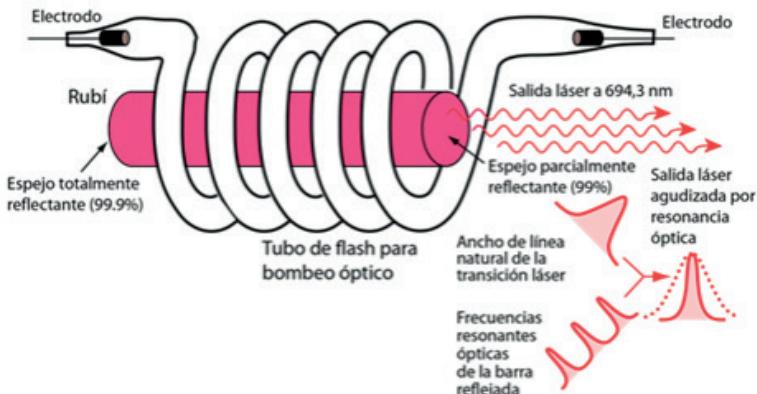


Figura 11. anatomía del láser de rubí.

Los láseres de Nd: YAG (consulte su esquema en la figura 12), se emplean porque son relativamente baratos, requieren poco mantenimiento, la divergencia del rayo láser es mínima y se pueden incorporar fácilmente en sistemas de ablación comercial pequeños. Por otro lado la frecuencia es, en la mayoría de los casos, cercana a una distribución Gaussiana y operan a una longitud de onda correspondiente al infrarrojo cercano (1,065 nm).

Los láseres excímeros se basan en cavidades de láser llenas de gas halógeno, estos pueden presentar problemas de manejo que exigen mayor cuidado ya que los dispositivos láser son bastante voluminosos lo que se puede observar en la figura 13, sin embargo, el láser excímero tiene una potencia de salida mucho mayor proporcionando con ello un haz mejor definido. La longitud de onda de este tipo de láser dependerá del material que con el que se haya fabricado, entre los cuales se encuentran: XeF (351nm), XeCl (308nm), KrF (248nm), KrCl (222nm), ArF (193nm) y F₂ (157nm).

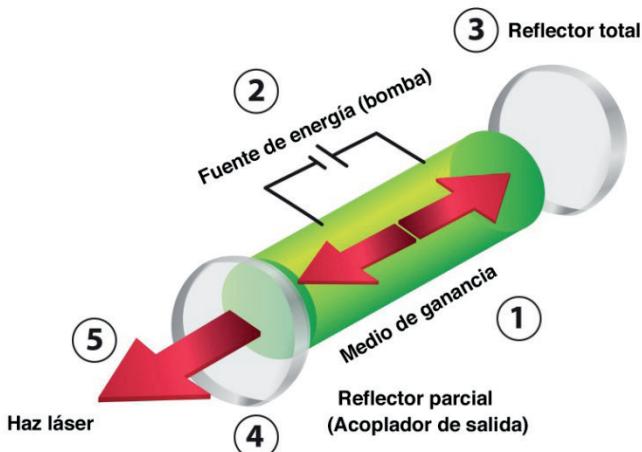


Figura 12. esquema del láser Nd:YAG.



Figura 13. robustez del láser excímero.

Todo lo anterior en cuanto a la naturaleza de los láseres respecta, en cuanto al funcionamiento práctico, el láser se dirige al interior de la cámara a través de un arreglo de lentes los cuales se acomodan utilizando los principios de la física óptica. La ventana de la cámara por donde se hacen incidir los rayos láser sobre el blanco tiene sobre puesto un vidrio móvil más delgado sobre el vidrio normalmente grueso con el que cuentan el resto de las ventanas de la cámara, a este vidrio delgado se le conoce como ventana de sacrificio y tiene el propósito de no contaminar la ventana común pudiéndose limpiar los restos de material que se acumulen durante el depósito para garantizar la misma energía de láser en todos los depósitos.

Referente a las velocidades de los pulsos del láser se pueden encontrar aquellos que trabajan en el orden de femto-segundos (1×10^{-15} s) o en nanosegundos (1×10^{-9} s):

Femtosegundos (fs):

La ablación en fs tiene varias ventajas en comparación con las longitudes de pulso más largas. Primero, para un flujo dado se obtienen temperaturas y presiones más altas en comparación con la ablación en ns porque la energía del láser se administra antes de que se produzca una conducción térmica significativa. Segundo, no hay interacciones secundarias entre el rayo láser y el material ablacionado. Una mayor densidad de fotones también significa una mayor energía cinética para las especies de plumas debido a la repulsión de Coulomb, antes mencionada, esto suele ser perjudicial para el crecimiento de la película delgada como resultado de un bombardeo de iones de alta energía del sustrato y la película en crecimiento, lo que no ocurre a estas velocidades del láser.

Nanosegundos (ns):

Al irradiar un sólido con un pulso a ns hay tiempo suficiente para que la onda térmica se propague en el material en bullo, lo que causa una fusión y evaporación del material. Ocurren dos mecanismos dominantes en la absorción de la pluma, uno es la absorción inversa de Bremsstrahlung (Seely, 1974) y el otro es la fotoionización. Estos fenómenos inducen la ionización de vapor y la excitación de estados. Como ya se señaló, estos inconvenientes pueden reducirse y los láseres a ns son hoy en día una herramienta útil para depositar una gran variedad de materiales.

Cámaras de vacío:

Cuando el PLD se realiza bajo condiciones de vacío se presentan dos diferencias respecto a las técnicas de pulverización catódica o evaporación térmica convencional, (a) hay una separación entre los pulsos de flujo de mucho vapor y los períodos sin flujo de vapor, (b) el vapor llega al sustrato con una energía relativamente alta.

Cuando el PLD se realiza en presencia de un gas de fondo, ocurren dos efectos durante la formación de la película: (a) la reducción de la energía cinética del flujo de vapor y (b) proporciona un alto flujo de moléculas del gas de fondo que bombardean la superficie durante el depósito. Al cambiar el gas de fondo a otros gases como el NH₃ para proporcionar nitrógeno reactivo, la composición de una película se puede cambiar sustancialmente (Marozau, et.al., 2009).

Blanco de tamaño pequeño

La técnica de PLD también es flexible respecto al tamaño del blanco, como el tamaño del punto del rayo láser enfocado es pequeño, el área objetivo puede ser incluso inferior a 1 cm². Esto permite preparar muestras complejas con enriquecimientos de isótopos o marcadores isotópicos dentro de la película depositada. El hecho de ser capaz de preparar fácilmente muestras para fines de investigación o para pruebas de aplicación es especialmente interesante si la muestra o un componente es extremadamente costoso o imposible de preparar con otras técnicas. Es aquí donde la flexibilidad de la técnica de PLD se amortiza debido a la posibilidad de intercambiar y ajustar fácilmente los objetivos. Como en el ejemplo que se señaló anteriormente donde se prepararon películas delgadas de CdS dopadas con Sb₂S₃ (Gupta, et.al., 2003).

Transferencia estequiométrica

En el PLD la estequiometría de la película depositada es muy similar a la del objetivo utilizado por lo que es posible preparar películas delgadas de aleaciones estequiométricas a partir de un solo objetivo en bullo. Esta llamada “transferencia de estequiometría” entre el objetivo y el sustrato ha hecho que la técnica PLD sea interesante para el crecimiento de sistemas complejos, por ejemplo: superconductores de alta temperatura, materiales

piezoeléctricos y ferroeléctricos con estructura de perovskita, y también para aplicaciones técnicas como sensores o condensadores (Krebs, et.al., 2003).

La transferencia de estequiometría entre el objetivo y el sustrato es difícil de obtener por medio de evaporación o pulverización usando un solo objetivo, porque en general las presiones parciales de vapor y la pulverización de los componentes son diferentes unas de otras, lo que da lugar a una concentración diferente de la película delgada que crece en el sustrato. En el caso del PLD con la mayoría de los materiales se obtiene una buena transferencia estequiométrica explicada a continuación:

El calentamiento rápido y fuerte de la superficie objetivo mediante el intenso rayo láser (normalmente hasta temperaturas por encima de los 5000 K dentro de unos pocos ns (Fa & Krebs, 1996), correspondiente a una velocidad de calentamiento de aproximadamente 1012 K/s) garantiza que todos los componentes objetivo independientemente de sus energías de enlace parcial se evaporan al mismo tiempo. Cuando la tasa de ablación es suficientemente alta se forma la capa Knudsen, ya mencionada, formando un plasma de alta temperatura que luego se expande adiabáticamente en una dirección perpendicular a la superficie objetivo, por lo tanto, durante el PLD la transferencia de material entre el objetivo y el sustrato ocurre en un paquete de material donde la separación es pequeña. La expansión de todo el paquete está dada por la distribución de Maxwell-Boltzmann ya descrita, la cual es una expansión adiabática sin colisiones que transfiere la concentración de la columna de plasma hacia la superficie del sustrato de manera íntegra por lo tanto, se puede entender que las estructuras complejas como los óxidos o perovskitas se forman nuevamente en la superficie del sustrato cuando su temperatura es lo suficientemente alta, pero también en el caso de los polímeros, la preparación de películas a partir de objetivos a granel es posible, en este caso la estructura química y la longitud de la cadena polimérica dependen en gran medida de la longitud de onda y el flujo del láser aplicado (Nishio, 1996).

Limpieza y mantenimiento

Para considerar que se obtienen películas delgadas confiables, sin contaminantes, es sumamente importante realizar una adecuada rutina de limpieza de la cámara del PLD, sobre todo si es utilizado por distintos usuarios quienes a su vez trabajen con diferentes materiales. Puede auxiliarse recubriendo las paredes de la cámara con papel aluminio y reemplazarlo entre síntesis de materiales distintos, además de que es económico, su manejo es fácil y el sobrante de material se adherirá a éste pudiendo ser retirado del equipo sin perder material por derrames en el transcurso del proceso . Por otro lado si se vetea la cámara con un flujo constante de gases inertes y después se extraen por medio del sistema de vacío, estos arrastrarán a su paso todo rastro de material excedente que haya podido quedar después de la síntesis. Cada determinado tiempo puede utilizar también polvo de alúmina para dar un pulido al interior de la cámara de depósito y quitarlo con etanol retirando impurezas.

Antes de iniciar el depósito se aconseja realizar una pequeña ablación a la superficie del blanco para eliminar los contaminantes que se hayan podido adherir mientras no se encuentren en ambiente inerte, en caso de aplicar.

El mantenimiento necesario en las computadoras para control es que se encuentren en buen estado, de preferencia solo utilizarlas para el manejo del equipo. Referente a las bombas para vacío es suficiente con una rutina constante de mantenimiento preventivo para limpiarlas de los residuos que puedan acumular por el funcionamiento constante. El láser será necesario reemplazar una vez que haya terminado su vida útil.

Materiales sintetizados mediante PLD

Estos son algunos de los materiales cuya síntesis ha sido reportada mediante el depósito por láser pulsado:

- Óxidos transparentes conductores (TCO, ITO, ZnO)
- Polímeros (Polietilen glicol, poliestireno,)
- Nitruros y metales (AlN, GaN, InN)
- Carbono en su estructura de Diamante y de nanotubos
- Biomateriales (hidroxiapatita y otros fosfatos de calcio, además del ya mencionado diamante)
- Ferroeléctricos ((BaSr)TiO₃, (PbSr)TiO₃)
- Materiales para aplicaciones electroquímicas (Perovskitas, espinelas)

Aplicaciones del PLD (Eason, 2007)

- Crecimiento de películas de óxido complejo
- Interface epitaxial y formación de redes súper cristalinas
- Dispositivos electrónicos semiconductores y superconductores
- Nano-materiales
- Dispositivos de óxidos, como sensores
- Dispositivos electrónicos de microonda sintonizable
- Electrónicos de gran banda prohibida
- Óptica de película delgada
- Recubrimientos para protección, recubrimiento en polvo para sistemas de liberación de fármacos y recubrimientos biocompatibles.
- Películas delgadas poliméricas, orgánicas y biológicas
- Piezoeléctricos y ferroeléctricos para MEMS
- Aplicaciones de gran área para comercialización

CONCLUSIONES

Este capítulo proveyó las herramientas adecuadas para la obtención de materiales por medio de depósito de evaporación por láser pulsado, misma que resulta muy controlada. Se han analizado tanto las ventajas como las desventajas de la utilización de esta técnica y todas las variaciones que puede presentar con respecto al nivel de vacío utilizado, el tipo de láser, el tipo de crecimiento y todas las especies de materiales, que hasta ahora ha sido reportada su síntesis por PLD.

Desde el inicio de uso de la técnica de PLD se han preparado todo tipo de materiales por este método. La transferencia de estequiométría entre el objetivo y el sustrato y la posibilidad de trabajar en UHV, así como en diferentes atmósferas de gases tanto reactivos como inertes, son características particularmente atractivas del PLD. Además, el uso de una presión de gas inerte hace que este método sea versátil, ya que la energía de las partículas depositadas es un parámetro libre para modificar la cual puede ser reducida y ajustada para propósitos especiales, por ejemplo, se puede obtener un ajuste de textura, tensión o rugosidad de la interfaz. La posibilidad de cambiar adicionalmente las características del láser, como la longitud de onda, la velocidad de repetición, la longitud del pulso, el flujo y la distancia entre el objetivo y el sustrato, y las condiciones de depósito, como la temperatura del sustrato y la orientación del sustrato con respecto al material depositado demuestra la enorme versatilidad del PLD.

REFERENCIAS

- Amoruso, S., Bruzzese, R., Spinelli, N., & Velotta, R. (1999). Characterization of laser-ablation plasmas. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 32(14), R131.
- Anisimov, S. I., Luk'Yanchuk, B. S., & Luches, A. (1996). An analytical model for three-dimensional laser plume expansion into vacuum in hydrodynamic regime. *Applied surface science*, 96, 24-32.
- Aziz, M. J. (2008). Film growth mechanisms in pulsed laser deposition. *Applied Physics A*, 93, 579-587.
- Eason, R. (Ed.). (2007). *Pulsed laser deposition of thin films: applications-led growth of functional materials*. John Wiley & Sons.
- Fa, S., & Krebs, H. U. (1996). Calculations and experiments of material removal and kinetic energy during pulsed laser ablation of metals. *Applied surface science*, 96, 61-65.
- Ferguson, J. D., Arikan, G., Dale, D. S., Woll, A. R., & Brock, J. D. (2009). Measurements of surface diffusivity and coarsening during pulsed laser deposition. *Physical review letters*, 103(25), 256103.
- Granozio, F. M., De Luca, G., Di Capua, R., Lampis, N., Perna, P., Radovic, M., ... & Vaglio, R. (2006). In-situ investigation of surface oxygen vacancies in perovskites. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 967, 967-U04.

Gupta, R., Weisheit, M., Krebs, H. U., & Schaaf, P. (2003). Interface structure of Fe/Ag multilayers prepared by pulsed laser deposition. *Physical Review B*, 67(7), 075402.

Koster, G., Kropman, B. L., Rijnders, G. J., Blank, D. H., & Rogalla, H. (1998). Quasi-ideal strontium titanate crystal surfaces through formation of strontium hydroxide. *Applied Physics Letters*, 73(20), 2920-2922.

Krebs, H. U., Weisheit, M., Faupel, J., Süske, E., Scharf, T., Fuhse, C., Störmer, M., Sturm, A., Seibt, M., Kijewski, H., Nelke, D., Panchenko, E., & Buback, M. (2003). Pulsed laser deposition (PLD)--a versatile thin film technique. *Advances in solid state physics*, 505-518.

Lippmaa, M., Nakagawa, N., Kawasaki, M., Ohashi, S., & Koinuma, H. (2000). Growth mode mapping of SrTiO₃ epitaxy. *Applied Physics Letters*, 76(17), 2439-2441.

Marozau, I., Shkabko, A., Dinescu, G., Döbeli, M., Lippert, T., Logvinovich, D., Mallepell, M., Schneider, C.W., Weidenkaff, A., & Wokaun, A. (2009). Pulsed laser deposition and characterization of nitrogen-substituted SrTiO₃ thin films. *Applied surface science*, 255(10), 5252-5255.

May-Smith, T. C., Muir, A. C., Darby, M. S. B., & Eason, R. W. (2008). Design and performance of a ZnSe tetra-prism for homogeneous substrate heating using a CO₂ laser for pulsed laser deposition experiments. *Applied optics*, 47(11), 1767-1780.

Nishio, S., Chiba, T., Matsuzaki, A., & Sato, H. (1996). Control of structures of deposited polymer films by ablation laser wavelength: Polyacrylonitrile at 308, 248, and 193 nm. *Journal of applied physics*, 79(9), 7198-7204.

Ohnishi, T., Shibuya, K., Yamamoto, T., & Lippmaa, M. (2008). Defects and transport in complex oxide thin films. *Journal of Applied Physics*, 103(10).

Ohtomo, A., & Hwang, H. Y. (2007). Growth mode control of the free carrier density in SrTiO₃-δ films. *Journal of Applied Physics*, 102(8).

Schneider, C. W., & Lippert, T. (2010). Laser ablation and thin film deposition. *Laser Processing of Materials: Fundamentals, Applications and Developments*, 89-112.

Schöning, M. J., Mourzina, Y. G., Schubert, J., Zander, W., Legin, A., Vlasov, Y. G., & Lüth, H. (2001). Pulsed laser deposition—an innovative technique for preparing inorganic thin films. *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, 13(8-9), 727-732.

Seely, J. F. (1974). Quantum theory of inverse bremsstrahlung absorption and pair production. In *Laser Interaction and Related Plasma Phenomena: Volume 3B* (pp. 835-847). Boston, MA: Springer US.

Vaziri, M. R., Hajiesmaeilbaigi, F., & Maleki, M. H. (2010). Microscopic description of the thermalization process during pulsed laser deposition of aluminium in the presence of argon background gas. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(42), 425205.

Yang, X., Tang, Y., Yu, M., & Qin, Q. (2000). Pulsed laser deposition of aluminum tris-8-hydroxyquinoline thin films. *Thin solid films*, 358(1-2), 187-190.

Zúñiga, J., Requena, A. (2007). Química Física. problemás de espectroscó. España: Pearson Educación.

La innovación de equipos de depósito de películas delgadas en la **frontera** **de conocimiento**

- 🌐 www.atenaeditora.com.br
- ✉ contato@atenaeditora.com.br
- 👤 [@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora)
- 👤 www.facebook.com/atenaeditora.com.br

La innovación de equipos de depósito de películas delgadas en la **frontera** **de conocimiento**

- 🌐 www.atenaeditora.com.br
- ✉ contato@atenaeditora.com.br
- 👤 [@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora)
- 👤 www.facebook.com/atenaeditora.com.br